Münster i/W. 1934. № 54
Phil. Diss.

Beiträge zur Fettanalyse.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster

vorgelegt von

MARIA STEINAU

aus

Neheim, Kr. Arnsberg/Westf.

Neheim 1934.
Sauerländische Druckerei Wilh. Kroscky in Neheim a. d. Ruhr.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546002_0058

Beiträge zur Fettanalyse.

Der Nachweis der einzelnen Tier- und Pflanzenfette bietet dem analytischen Chemiker heute noch mancherlei Schwierigkeiten. Die alte Ansicht, daß die Fette aus Gemischen von einfachen Triglyzeriden der Fettsäuren, z. B. aus Tristearin, Tripalmitin, Triolein, Trilinolein beständen, deren Menge in den einzelnen Fetten verschieden groß sei, und daß neben ihnen in gewissen Fetten noch analoge einfache Triglyzeride vorhanden seien wie Tributyrin und Tricapronin in der Butter, Triarachin im Erdnußöl, Trierucin in den Cruciferenölen, Trilinolein im Leinöl usw., wurde Ende vorigen Jahrhunderts durch die Arbeiten von Blyth und Robertson[1]) unwahrscheinlich. Sie stellten aus Butterfett ein kristallinisches, gemischtes Glyzerid dar, das Oleo-butyropalmitin. R. Heise[2]) fand in dem Mkanifett von Stearodendron Stuhlmanni und in der Kokumbutter von Garcinia indica als unlöslichstes Glyzerid Oleodistearin, wenig später R. Fritzweiler[3]) dasselbe im Kakaofett.

Man hatte bis dahin die Fette durch einfache Kennzahlen zu charakterisieren versucht und drückte damit die Eigenschaften der Fettsäuren aus. Die Verseifungszahl gibt z. B. das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren des Fettes an; die Reichert-Meissl-Zahl umfaßt einen Teil einer bestimmten Gruppe von Fettsäuren, nämlich die Hauptmenge der flüchtigen, wasserlöslichen. Die Jodzahl zeigt an, daß ein Fett größere oder kleinere Mengen ungesättigter Fettsäuren enthält; sie gibt aber nicht an, welche ungesättigten Fettsäuren vorliegen und in welchen Mengenverhältnissen.

Einen bedeutenden Fortschritt in der Beurteilung der ungesättigten Fettsäuren brachte die Rhodanzahl von H. P. Kaufmann[4]), die in Verbindung mit der Jodzahl den Nach-

[1]) Blyth u. Robertson: Chem.-Zeitung 1899, **13**, 128.
[2]) R. Heise: Arb. Kaiserl. Gesundheits-Amt 1896, **12**, 540; 1897, **13**, 302.
[3]) R. Fritzweiler: Arb. Kaiserl. Gesundheits-Amt 1902, **18**, 371.
[4]) H. P. Kaufmann: Chem. Umschau der Fette 1930, **37**, 113.

weis und die Bestimmung mehrfach ungesättigter Fettsäuren gestattet. Rhodan wird nämlich nicht wie Jod von jedem Fett mit ungesättigter Bindung addiert, sondern es erfolgt eine selektive Anlagerung. Oelsäure und Elaidinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure lagern Halogen und Rhodan in gleicher Weise an. Ihre Jod- und Rhodanzahlen ergeben, aufeinander umgerechnet, dieselben Werte. Anders verhält sich die Linolsäure. Während sich Halogen an beide Doppelbindungen anlagert, wird Rhodan nur an eine addiert. Die Jodzahl, umgerechnet auf die Rhodanzahl, ist also doppelt so groß wie letztere. Bei der Linolensäure wird Rhodan an zwei der vorhandenen drei Doppelbindungen angelagert, und die Rhodanzahl ist gleich zwei Drittel der Jodzahl. Es ist also möglich, bei einem Fett, das neben gesättigten Fettsäuren nur Oelsäure und Linolsäure enthält, den prozentualen Gehalt an beiden Bestandteilen aus Jod- und Rhodanzahl zu errechnen. Enthält das Fett aber außerdem noch Linolensäure, so ist eine Bestimmung der gesättigten Anteile, z. B. nach Bertram, erforderlich, um aus Jod- und Rhodanzahl den Prozentgehalt der drei ungesättigten Säuren zu bestimmen.

Für die analytische Beurteilung eines Fettes ist zu berücksichtigen, daß die Kennzahlen zum Teil von einander abhängig sind, z. B. Reichert-Meissl-Zahl, Verseifungszahl und spezifisches Gewicht.[5]) Eine niedrige Reichert-Meissl-Zahl bedingt z. B. auch eine niedrige Verseifungszahl und ein niedriges spezifisches Gewicht usw. Außerdem ist ein Beweis der Reinheit oder Verfälschung eines Fettes auf Grund der Kennzahlen sehr unsicher. Im Laufe der Zeit sind aus den Kennzahlen „Grenzzahlen" geworden, die man an Hand von Serienuntersuchungen bestimmt reiner Fette aufgestellt hat und die man wiederholt hat erweitern müssen; denn die Kennzahlen sind in weitestem Maße abhängig von physiologischen Umständen: z. B. im Tierreich von Rasse, Fütterung, Krankheit und Alter; im Pflanzenreich von Klima, Bodenbeschaffenheit, Düngung, Zustand der Reife usw. Gerade bei den Pflanzenfetten, namentlich beim Leinöl hat der russische Forscher Ivanow[6]) Untersuchungen über den Einfluß des Klimas beim Ausbau angestellt und nachgewiesen, daß es einen großen Einfluß auf die Jodzahl des Leinöles hat. Aehnlich liegen die Verhältnisse

[5]) Lund: Beziehungen zwischen den Fettkonstanten. Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1922, **44**, 113.

[6]) S. Jvanow: Die Klimaten des Erdballs und die chemische Tätigkeit der Pflanzen. Fortschritte der naturw. Forschung, 1929 Heft 5.

beim Fett der Kokospalme. Bei den Tierfetten spielt neben anderen Faktoren die Fütterung eine große Rolle. Bei fettreichem Futter weist das Körperfett und auch das Milchfett vielfach Eigenschaften auf, wie sie Gemische des normalen Körperfettes mit dem betreffenden Futterfett zeigen würden. Es geht aber nicht das Futterfett als solches in den Tierkörper über, sondern nur seine Fettsäuren. Die Sterine gehen dabei nicht in das Körperfett über, sondern werden unverbraucht abgeschieden.

E. Salkowski[7]) hatte schon früher die Verschiedenheit der Sterine von Tier- und Pflanzenfetten zu ihrer Unterscheidung benutzt. Nach seiner Ansicht enthielten aber nur die Samenöle Phytosterin, nicht die aus Fruchtfleisch gewonnenen Pflanzenöle; das Butterfett sollte sogar Phytosterin neben Cholesterin enthalten. Durch umfangreiche Untersuchungen hat A. Bömer[8]) bewiesen, daß in den Tierfetten nur Zoosterine enthalten sind, während in den pflanzlichen Fetten sich nur Phytosterine (Sitosterin, Brassicasterin und Stigmasterin) vorfinden. Da nun die Sterine oder ihre Reduktionsprodukte (Koprosterin) unverdaut abgeschieden werden, ist die von A. Bömer ausgearbeitete Phytosterin-[9]) und Phytosterinacetatprobe[10]) ein zuverlässiges Erkennungsmittel für die Beimischung von Pflanzen- zu Tierfetten. Phytosterin und Cholesterin unterscheiden sich nämlich durch ihre Kristallform und vornehmlich durch den Schmelzpunkt ihrer Acetate. Letzterer erlaubt geringe Mengen von Pflanzenfetten in Tierfetten einwandfrei nachzuweisen, bei Samenölen Beimischungen von 1—2 %, bei Kokos- und Palmkernfett wegen des geringen Gehaltes an Sterinen solche von 5—10 %. Schwieriger kann dieser Nachweis bei gehärteten bzw. angehärteten Fetten sein. Je nach der Art der Hydrierung, z. B. bei hoher Temperatur, werden auch die ungesättigten Sterine hydriert. Erwiesen ist aber, daß die Phytosterine viel schwerer hydriert werden als das Cholesterin, sodaß also auch bei gehärteten Fetten dieser Nachweis meistens gelingt.

Umgekehrt bietet der Nachweis von Tierfetten in Pflanzenfetten noch heute mancherlei Schwierigkeiten.

---

[7]) E. Salkowski: Zeitschr. analyt. Chem. 1887, **26**, 557.
[8]) A. Bömer: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1898, **1**, 81.
[9]) A. Bömer: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1898, **1** 21 u. 532.
[10]) A. Bömer: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1901, **4**, 1070.

Für die Erkennung der einzelnen Oele gibt es einige Methoden, die entweder auf dem Gehalt an bestimmten kennzeichnenden Bestandteilen beruhen oder auf Farbreaktionen. So gelingt der Nachweis von Erdnußöl durch seinen Gehalt an Arachinsäure, von Cruziferenölen durch ihren Gehalt an Erucasäure. In Bezug auf die Farbreaktionen ist größere Vorsicht geboten, besonders, wenn letztere auf Oxydations- und Reduktionsvorgängen beruhen. Soweit sie dagegen Reaktionen bestimmter Körper sind, wie z. B. die Baudouin'sche Probe zum Nachweis von Sesamol in Sesamöl, und die Halphen'sche Reaktion zum Nachweis von Baumwollsamenöl, sind sie zuverlässig.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß die Kennzahlen bei der Fettanalyse wohl als Vorproben zu bewerten sind, daß man aber bei der Beurteilung eines Fettes hinsichtlich Reinheit bzw. Verfälschung auf Grund ihrer Bestimmung sehr vorsichtig sein muß. Es muß das Ziel des Fettanalytikers sein, für die einzelnen Fette typische Bestandteile zu finden, auf Grund derer sie eindeutig bestimmt werden können.

Einen neuen Weg auf dem Gebiete der Fettanalyse hat A. Bömer eingeschlagen bei seiner „Sg + 2 d = Methode" zum Nachweis von Rindstalg in Schweinefett.[11]) Er benutzte hierbei zur Charakterisierung nicht die Eigenschaften der Fettsäuren sondern wies die Fette durch für sie typische Glyzeride nach.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Fettanalyse ihr Augenmerk immer mehr darauf richten muß, die Glyzeride statt der Fettsäuren für den Nachweis bestimmter Fette heranzuziehen; nur wenn dies geschieht, kann in der Zukunft mit einem weiteren Fortschritt in der Fettanalyse gerechnet werden.

Im letzten Jahrzehnt ist nun eine Reihe von Fettuntersuchungsverfahren veröffentlicht worden, die noch keine eingehende Nachprüfung erfahren haben, und deren Brauchbarkeit daher noch nicht allgemein anerkannt ist.

Ich habe mir daher die Aufgabe gestellt, einige dieser Verfahren einer kritischen Nachprüfung zu unterziehen und weiter zu versuchen, auf Glyzeridverschiedenheiten beruhende Methoden zum Nachweis bestimmter Fette und Oele zu finden.

---

[11]) Bömer u. Limprich: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1913, **26**, 559.

I. Nachprüfung der Verfahren zur Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren nach der Bleisalz-Methode von Twitchell, Grossfeld und der Thallium-Methode von Holde, Selim und Bleyberg.

Eine wichtige Aufgabe der Fettanalyse ist die Trennung der „festen" und „flüssigen" Fettsäuren, um deren prozentuale Menge und Eigenschaften festzustellen. In der Literatur sind die verschiedensten Trennungsverfahren angegeben, die meist auf der Schwer- bzw. Unlöslichkeit gewisser Salze der festen Fettsäuren beruhen. Neben der Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren ist noch wichtiger die der „gesättigten" und „ungesättigten" Fettsäuren. Beide Gruppen sind keineswegs identisch. Es gibt feste, ungesättigte Fettsäuren, z. B. gewisse Jsoölsäuren und die Erucasäure, die sich in Bezug auf die Löslichkeit ihrer Salze fast ebenso verhalten wie die festen, gesättigten Fettsäuren, also bei den meisten Trennungsverfahren zusammen mit diesen erhalten werden. Diese Tatsache ist von Wichtigkeit zur Erkennung der neuerdings viel verwendeten sog. „angehärteten" Fette, die je nach dem Grade der Härtung größere Mengen fester Jsoölsäuren enthalten.

Im Nachfolgenden wurden die Trennungsverfahren von Twitchell und seine Abänderung durch Grossfeld, sowie das Verfahren von Holde, Selim und Bleyberg einer kritischen Nachprüfung unterzogen.

In der Literatur finden sich über diese Verfahren folgende Angaben:

Hilditch und J. Priestman[12]) haben Untersuchungen angestellt über die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren und gefunden, daß die Methode von Twitchell zu niedrige, aber immerhin befriedigende Werte liefert, wenn keine Fettsäuren mit weniger als 16 C-Atomen anwesend sind. Bis 5 % Myristinsäure stören nach ihren Untersuchungen nicht. L. V. Cocks, B. C. Christian und G. Harding[13]) untersuchten die Twitchell- und Grossfeld-Methode in Bezug auf die

[12]) Hilditch u. Priestman, Analyst 1931, **56**, 354.
[13]) L. v. Cocks, B. C. Christian und G. Harding: Analyst 1931, **56**, 368.

Gewinnung fester, ungesättigter Fettsäuren. Sie lehnen beide ab, weil sie bei weitem zu niedrige Werte lieferten. Sie fanden, daß der Fehler der Twitchell-Methode hauptsächlich auf der zu großen Löslichkeit der Bleisalze, besonders der festen, ungesättigten Fettsäuren, in 96%igen Alkohol beruht. Sie benutzten zur Untersuchung künstliche Fettgemische. Bei den hiesigen Versuchen wurden nach Grossfeld 61—85 % der nach Twitchell erhaltenen festen, ungesättigten Fettsäuren gefunden. Wieviel Prozent feste, ungesättigte Fettsäuren sich bei der Twitchell-Methode noch in den flüssigen Fettsäuren befinden, konnte nicht festgestellt werden, da neben den flüssigen Fettsäuren noch feste, gesättigte Fettsäuren vorhanden sind.

Eine andere Arbeit auf diesem Gebiete liegt vor von J. Pritzker und R. Jungkunz.[14]) Sie haben die Methode von Grossfeld an Ziegenfetten nachgeprüft und gefunden, daß sie keine quantitative Trennung in feste und flüssige Fettsäuren liefert. Beim Vergleich der Trennung von Grossfeld mit der von Bertram fanden sie bis zu 20 % Verlust an festen Fettsäuren bei Grossfeld. Die Ursache liegt ihrer Meinung nach hauptsächlich in der Löslichkeit des myristinsauren Bleis. Nach unseren Ergebnissen beträgt der Verlust an gesättigten Fettsäuren auch bei Abwesenheit von Myristinsäure bis 10,7 %. K. Täufel, F. Fischer und A. Jordan[15]) haben gefunden, daß die Grossfeld'sche Methode wohl flüssige, ungesättigte Fettsäuren vollständig abtrennt, daß dabei aber Verluste an festen, gesättigten Fettsäuren entstehen.

1. Ausgangsfette.

Zur Untersuchung gelangten verschiedene Fette, einerseits solche, die größtenteils aus festen, gesättigten und flüssigen, ungesättigten Fettsäuren bestehen wie Rindstalg und Schweinefett, andererseits solche mit einem hohen Gehalt an festen, ungesättigten Fettsäuren wie Erdnußhartfette. Um festzustellen, ob auch die niederen, zum Teil wasserlöslichen Fettsäuren der Speisefette von den einzelnen Trennungen erfaßt werden, wurde Kokosfett benutzt.

Rindstalg I und II und Schweinefett I und II wurden durch Ausschmelzen gekaufter Fettgewebe im Wasserdampftrockenschrank erhalten. Rindstalg III (Premier jus), Schweinefett III

[14]) J. Pritzker u. R. Jungkunz: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1932, **63**, 612.

[15]) K. Täufel, F. Fischer und A. Jordan: Allg. Oel- und Fettzeitung. 1931, **28**, 119.

(Neutral Lard) und die beiden Erdnußhartfette wurden von den van den Bergh'schen Margarinewerken freundlichst zur Verfügung gestellt. Als Kokosfett wurde Palmin des Handels verwandt.

Nachfolgende Tabelle gibt einen Ueberblick über die Kennzahlen der angewandten Fette. Alle Kennzahlen der folgenden Tabellen sind die Mittelzahlen von mehreren gut übereinstimmenden Einzelbestimmungen.

Tabelle I

Art des Fettes	Rindstalg			Schweinefett			Erdnuß-hartfett		Kokos-fett
Nr. des Fettes	I	II	III	I	II	III	I	II	I
Verseifungszahl	200,1	198,4	198,1	195,7	198,8	196,7	190,0	194,0	256,2
Jodzahl	34,2	38,2	38,8	54,1	54,6	54,5	70,6	46,2	10,7
Rhodanzahl	—	—	38,8	—	—	48,3	63,1	46,1	10,1
Schmelzpunkt	47,6°	47,9°	46,3°	41,3°	42,0°	43,1°	30,0°	42,0°	27,0°

Rindstalg I und II und Schweinefett I und II waren, als die Rhodanzahlen später ausgeführt wurden, bereits etwas ranzig. Die Säurezahl des Rindstalg II betrug 2,6, des Schweinefetts II 1,8. Deshalb wurde bei diesen Fetten von der Bestimmung der Rhodanzahl abgesehen. Schweinefett III und Erdnußhartfett I enthalten, wie aus der Differenz von Jod- und Rhodanzahl zu ersehen ist, eine stärker ungesättigte Säure als Oelsäure. Nach dem Verfahren von H. P. Kaufmann wurden im Schweinefett III 7,9 % und im Erdnußhartfett I 7,3 % Linolsäure berechnet.

2. Prüfung des Verfahrens von Twitchell[16]) und seiner Abänderung nach Grossfeld.[17])

Nach dem Verfahren von Twitchell werden die festen Fettsäuren mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung gefällt. Wäh-

[16]) Twitchell: J. Jnd. Eng. Chem. 1921, **13**, 806.
[17]) Grossfeld: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1930, **59**, 237.

rend aber Twitchell eine den festen Fettsäuren äquivalente Menge Bleiacetat verwendet und als Lösungsmittel 96 %igen Alkohol, sodaß nur die festen Fettsäuren als Bleisalze ausfallen, fällt Grossfeld mit einem Ueberschuß von Bleiacetat und gebraucht als Lösungsmittel einen wasserreicheren Alkohol. Sowohl Twitchell als auch Grossfeld lösen den primär entstandenen Bleisalzniederschlag in essigsaurem Alkohol bestimmter Konzentration und lassen ein zweites Mal die Bleisalze ausfallen, um die Bildung von Bleidoppelsalzen mit gesättigten und ungesättigten Fettsäuren zu verhindern. Da auch die flüssigen Fettsäuren untersucht werden sollten, wurden die Filtrate der einzelnen Trennungen gesammelt, mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salpetersäure versetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren mit Aether ausgeschüttelt. Da sie überraschenderweise nach einigem Stehen erstarrten, also noch feste Fettsäuren enthalten mußten, wurden sie auf deren Gehalt nach der Vorschrift von Bertram[18]) geprüft. Nach diesem Verfahren oxydiert man nach Entfernung des Unverseifbaren in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat. Nach erfolgter Oxydation wird das überschüssige Kaliumpermanganat mit Natriumbisulfit reduziert. Die gesättigten Fettsäuren werden mit Petroläther ausgeschüttelt. Die aus den flüssigen Fettsäuren entstandenen Oxysäuren sind in Petroläther unlöslich. Um niedriger-molekulare Fettsäuren, die als Spaltprodukte der ungesättigten Fettsäuren entstanden sein können, zu entfernen, werden die Fettsäuren zweimal mit Magnesiumsulfat in ammoniakalischer Lösung gefällt. Die Magnesiumseifen der niedriger-molekularen Fettsäuren sind wasserlöslich. Durch die Bertram-Trennung werden also alle ungesättigten Fettsäuren zerstört, dagegen die gesättigten, soweit sie nicht wasserlöslich sind, quantitativ ermittelt.

Von den nach den einzelnen Twitchell-Trennungen erhaltenen festen Fettsäuren wurde die Jodzahl nach Hanus bestimmt, um den Gehalt an festen ungesättigten Fettsäuren zu ermitteln. Von den flüssigen Fettsäuren wurde die Neutralisationszahl ermittelt und weiterhin nach Bertram darin der Gehalt an gesättigten Fettsäuren bestimmt, die nicht als Bleisalze gefällt worden waren.

Tabelle II gibt eine Uebersicht über das Verhalten der verschiedenen Rindstalge bei den beiden Trennungen.

---

[18]) Bertram: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1928, 55, 180.

Tabelle II.

Art des Fettes		Rindstalg I		Rindstalg II		Rindstalg III	
Angewandte Trennung		Twitchell	Grossfeld	Twitchell	Grossfeld	Twitchell	Grossfeld
Eingewogene Menge Fettsäuren g		9,2	2,54	4,77	2,3	4,20	2,42
„Feste" Fettsäuren %		54,9	43,5	52,9	42,2	53,7	46,2
Jodzahl der „festen" Fettsäuren		2,2	2,3	4,6	4,5	4,8	4,7
„Flüssige" Fettsäuren %		43,5	54,7	45,0	56,7	44,7	52,3
Neutralisationszahl der „flüssigen" Fettsäuren		207,5	207,7	204,3	205,7	206,5	207,2
Bestimmung der gesättigten Fettsäuren nach Bertram in den „füssigen" Fettsäuren.							
Einwaage g		3,820	1,351	2,111	1,245	1,783	1,302
Unverseifbares %		0,7	0,8	0,8	0,7	0,5	0,3
Gesättigte Fettsäuren in %	der Gesamt-Fettsäuren	6,1	16,4	4,2	14,7	4,0	10,9
	der „flüssigen" Fettsäuren	14,7	30,0	9,4	26,0	8,9	20,5

Bei den Rindstalgen ist demnach der Prozentgehalt an festen Fettsäuren bei der Trennung nach Twitchell allgemein höher als nach der Abänderung von Grossfeld. Bei den 3 Trennungen ergibt sich ein Differenz an festen Fettsäuren von 7,5—11,4 %. Die Jodzahl der festen Fettsäuren ist bei beiden Arbeitsweisen gleich und erklärt sich durch den Gehalt der Rindstalge an Vaccensäure.

Eine gute Uebersicht über die Eignung der beiden Trennungen zeigt die Bestimmung des Gehaltes an festen, gesättigten Fettsäuren in den flüssigen nach Bertram. Die nach Twit-

chell erhaltenen flüssigen Fettsäuren liefern 4,0—6,1 %, die nach Grossfeld erhaltenen 10,7—16,5 % feste gesättigte Fettsäuren, das sind 6,7—10,4 % mehr als nach Twitchell. Letzteres war nach der geringeren Ausbeute an festen Fettsäuren bei dem Verfahren von Grossfeld von vornherein zu erwarten.

Es steht also fest, daß ein gewisser Prozentsatz von festen Fettsäuren durch die Bleisalzmethode nicht erfaßt wird. Wahrscheinlich handelt es sich namentlich um Palmitinsäure, deren Bleisalz verhältnismäßig löslicher ist als das der Stearinsäure. Diese Annahme wurde bestätigt durch die hohe Neutralisationszahl der aus den flüssigen Fettsäuren nach Bertram erhaltenen festen Säuren.

Es wurden die folgenden Neutralisationszahlen gefunden:

Rindstalg I	214,5 (Einwaage 0,3100 g)
Rindstalg II	213,9 (Einwaage 0,2932 g)
Rindstalg III	217,7 (Einwaage 0,1871 g)

Hilditch und Priestman[19]) machten dieselbe Beobachtung und stellten fest, daß bei Gegenwart von viel Oelsäure die Löslichkeit des Bleipalmitats zunimmt.

Tabelle III zeigt das Verhalten der Schweinefette. Bezüglich der beiden Trennungen beobachtet man dasselbe, was bereits beim Rindstalg bemerkt wurde. Die Twitchell-Trennung liefert durchweg wesentlich höhere Ausbeuten an festen Fettsäuren. Die Differenz zwischen Twitchell und Grossfeld beträgt hier 3—9,3 %. Die Jodzahl der festen Fettsäuren ist durchweg gleich und entweder durch kleine Mengen zurückgebliebener Oelsäure oder durch einen geringen Prozentsatz fester ungesättigter Säuren zu erklären. Die kombinierte Twitchell-Bertram- bzw. Grossfeld-Bertram-Trennung zeigt, daß nach Grossfeld 2,7—9,9 % mehr gesättigte Fettsäuren in den flüssigen zurückgeblieben waren als nach Twitchell. Auch hier sind also nicht alle festen Fettsäuren als Bleisalze ausgeschieden worden. Die Neutralisationszahl der aus den flüssigen Fettsäuren der beiden Verfahren erhaltenen Bertram-Fettsäuren zeigt folgende Werte:

Schweinefett I	213,3 (Einwaage 0,1450 g)
Schweinefett II	210,4 (Einwaage 0,2559 g)
Schweinefett III	214,1 (Einwaage 0,1972 g)

Sie sprechen ebenfalls für eine größere Löslichkeit des Bleipalmitats.

Hier sei bemerkt, daß bei der geringen Löslichkeit der Blei-

[19]) Hilditch u. Priestman: Analyst 1931, **56**, 354.

salze, insbesondere des Bleipalmitats, auch die Menge des Waschalkohols bzw. des zur zweiten Fällung der Bleisalze gebrauchten Alkohols bei der Twitchell-Trennung zu beachten ist.

Tabelle III.

Art des Fettes		Schweinefett I		Schweinefett II		Schweinefett III	
Angewandte Trennung		Twitchell	Grossfeld	Twitchell	Grossfeld	Twitchell	Grossfeld
Eingewogene Menge Fettsäuren g		8,80	2,41	4,61	2,40	4,25	2,45
„Feste" Fettsäuren %		30,5	28,1	39,8	30,4	38,8	30,7
Jodzahl der „festen" Fettsäuren		1,5	2,0	2,0	2,0	1,4	1,1
„Flüssige" Fettsäuren %		68,5	71,8	58,0	67,6	59,2	67,3
Neutralisationszahl der „flüssigen" Fettsäuren		206,5	205,8	204,0	204,6	204,7	204,3
Bestimmung der gesättigten Fettsäuren nach Bertram in den „flüssigen" Fettsäuren.							
Einwaage g		5,30	1,710	2,522	1,599	2,333	1,574
Unverseifbares %		0,6	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2
Gesättigte Fettsäuren in %	der Gesamt-Fettsäuren	8,7	11,0	3,1	11,2	5,4	12,5
	der „flüssigen" Fettsäuren	12,7	15,5	5,3	16,6	9,1	18,6

Nach der Vorschrift werden die Bleiseifen solange mit Alkohol gewaschen, bis mit Wasser keine Trübung mehr entsteht. Bei den ersten Trennungen sowohl beim Rindstalg I als auch beim Schweinefett I wurde durch ein gewöhnliches Filter filtriert; dabei nahm das Auswaschen mehrere Stunden in Anspruch. Die Seifen standen also längere Zeit mit dem Alkohol in Be-

rührung. Ferner soll der Bleisalzniederschlag mit Alkohol in das Fällungsgefäß zurückgespült werden. Dies läßt sich einerseits wegen der etwas klebrigen Beschaffenheit der Bleiseifen schlecht ausführen, andererseits sind aus dem gleichen Grunde größere Mengen Alkohol dazu erforderlich. Vermieden wurde die Behandlung mit zuviel Alkohol und damit die Gelegenheit zur größeren Löslichkeit der Bleisalze dadurch, daß an der Saugpumpe abfiltriert und ausgewaschen wurde, was längstens innerhalb $^1/_2$—1 Stunde beendet war und erheblich weniger Alkohol erforderte. Dann wurden nach dem Auswaschen die Bleisalze mit dem Spatel vom Filter entfernt und letzteres mit einer kleinen Menge heißen Alkohols abgespült. Zur zweiten Fällung wurde auf diese Weise nur die eben zur Lösung nötige Menge Alkohol gebraucht. Bei den so ausgeführten Trennungen blieben, wie Parallelversuche bei Rindstalg II und Schweinefett II zeigten, bis 4 % weniger feste Fettsäuren in den flüssigen zurück.

Tabelle IV. gibt ein interessantes Bild über das Verhalten der Erdnußhartfette bei den Trennungen von Twitchell und Grossfeld. Der Prozentgehalt an festen Fettsäuren ist auch hier bei Twitchell um 6,2—14,7% höher als nach der Abänderung von Grossfeld. Aufschluß über den Gehalt an festen, ungesättigten Säuren, in diesem Falle Isoölsäure, geben die Jodzahlen der festen Fettsäuren. Sie sind bei Twitchell um 3,4—9,5 höher als bei den Grossfeld-Fettsäuren. Der Gesamtgehalt an Isoölsäure errechnet sich aus den Prozenten fester Fettsäuren und aus der Jodzahl dieser Fettsäuren. Er wurde im Mittel bei dem Erdnußhartfett I mit dem Schmelzpunkt 30° gefunden zu 18,8 % nach Grossfeld und zu 30,6 % nach Twitchell, beim Erdnußhartfett II mit dem Schmelzpunkt 42° zu 17,2 % nach Grossfeld und zu 22,4 % nach Twitchell. Die Differenz von 5,2—12,4 steigt mit dem Gehalt des Fettes an Isoölsäure. Der Unterschied zwischen den Prozenten gesättigter Fettsäuren, die nach Bertram aus den flüssigen gewonnen wurden, ist bei den gehärteten Fetten geringer als bei Rindstalg und Schweinefett. Nach dem abgeänderten Verfahren von Grossfeld sind 1,4—1,9 % mehr gesättigte, feste Fettsäuren in den flüssigen Fettsäuren zurückgeblieben als nach Twitchell.

Das Kokosfett enthält beträchtliche Mengen Caprvl-, Laurin- und Myristinsäure neben wenig höher-molekularen Fettsäuren. Da schon palmitinsaures Blei in geringem Maße in Alkohol löslich ist, ist dieses von myristin-, laurin- und caprylsaurem Blei

noch eher zu erwarten. Untersuchungen von Hilditch und Priestman[20]) bestätigen dies. In dem wässrigen Alkohol, der in dem abgeänderten Verfahren von Grossfeld angewendet wird, scheint die Löslichkeit noch weiter zuzunehmen. Dadurch läßt sich auch eine Erklärung dafür finden, daß nach dem

Tabelle IV.

Art des Fettes		Erdnußhartfett I Schmp. 30°		Erdnußhartfett II Schmp. 42°		Kokosfett	
Angewandte Trennung		Twitchell	Gross-feld	Twitchell	Gross-feld	Twitchell	Gross-feld
Eingewogene Menge Fettsäuren g		4,07	2,42	4,84	2,44	3,88	2,40
„Feste" Fettsäuren %		61,1	46,7	64,8	57,8	47,8	33,4
Jodzahl der „festen" Fettsäuren		45,0	36,3	30,7	26,8	0,6	1,5
„Flüssige" Fettsäuren %		36,5	50,6	32,4	40,1	47,2	59,4
Neutralisationszahl der „flüssigen" Fettsäuren		201,3	201,0	206,2	206,6	282,3	282,7
Bestimmung der gesättigten Fettsäuren nach Bertram in den „flüssigen" Fettsäuren.							
Einwaage g		1,457	1,190	1,467	0,891	—	—
Unverseifbares %		0,6	0,7	0,8	0,5	—	—
Gesättigte Fettsäuren in %	der Gesamt-Fettsäuren	1,34	3,2	3,2	4,4	—	—
	der „flüssigen" Fettsäuren	3,7	6,6	9,7	11,0	—	—

Twitchell-Verfahren beim Kokosfett insgesamt 96 %, nach dem abgeänderten Verfahren von Grossfeld 92,7 % Fettsäuren im Mittel zurückerhalten werden. Die hohe Neutralisationszahl der flüssigen Fettsäuren zeigt ebenfalls, daß Capryl-,

[20]) Hilditch u. Priestman: Analyst 1931, **56**, 354.

Laurin- und Myristinsäure nicht oder nur wenig als Bleisalze gefällt werden. Die Jodzahl der festen Fettsäuren ist unwesentlich. Eine Bestimmung der gesättigten Fettsäuren in den flüssigen erübrigt sich, da bei der Bertram-Trennung schon Laurinsäure wegen der Wasserlöslichkeit ihres Magnesiumsalzes nicht mehr quantitativ zurückgewonnen wird, noch weniger demnach Caprylsäure. Bestätigt wurde dieses durch die direkte Bertram-Trennung, die nur 20,7 % gesättigte Fettsäuren ergab, während sich aus der Rhodan-Zahl nach H. P. Kaufmann 88,4 % gesättigte Fettsäuren errechnen.

3. Prüfung des Verfahrens von Holde, Selim und Bleyberg.[21])

Während Twitchell und Grossfeld die Bleisalze zur Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren anwenden, nehmen Holde, Selim und Bleyberg das einwertige Thallium, um die Bildung von Bleidoppelsalzen mit gesättigten und ungesättigten Fettsäuren von vornherein auszuschließen. Als Lösungsmittel benutzten sie einen ungefähr 50%igen Alkohol. Die Tabelle V veranschaulicht das Ergebnis der einzelnen Trennungen.

Vergleicht man die Ergebnisse der Trennung mittels der Thalliumsalze beim Rindstalg mit der Trennung durch die Bleisalze, so ergibt sich folgendes: Die Menge der festen Fettsäuren ist nach Holde im Mittel um 5,0 % größer als nach Grossfeld und um 5,1 % kleiner als nach Twitchell. Die Jodzahl der festen Fettsäuren ist um weniges höher als nach Twitchell und Grossfeld, vielleicht wird etwas Oelsäure von den Thalliumsalzen zurückgehalten. In den flüssigen Fettsäuren wurden nach Bertram im Mittel 8,3% gesättigte Fettsäuren gefunden, das sind 4,2 % mehr als nach Twitchell und 4,5 % weniger als nach Grossfeld.

Beim Schweinefett II liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Rindstalg. Nach Holde, Selim und Bleyberg ergeben sich an festen Fettsäuren 4,6 % mehr als nach Grossfeld, und 4,7 % weniger als nach Twitchell. Die Jodzahlen der festen Fettsäuren stimmen bei allen drei Trennungsverfahren überein. Aus den flüssigen Fettsäuren wurden nach Bertram nach der Thallium-Trennung im Durchschnitt 4,7 % mehr feste isoliert als nach Twitchell, und 3,6 % weniger als nach Grossfeld. Schweinefett III (Neutral Lard) dage-

[21]) Holde, Selim u. Bleyberg, Zeitschrift Oel- und Fettind. 1924, **44**, 277, 298.

gen zeigte in Bezug auf die Verfahren von Holde, Selim und Bleyberg und von Grossfeld fast Uebereinstimmung.

Tabelle V.

Art des Fettes		Rindstalg		Schweinefett		Erdnußhartfett	
		II	III	II	III	I Schmp. 30°	II Schmp. 42°
Eingewogene Menge Fettsäuren g		1,10	1,60	1,10	1,16	1,18	1,11
„Feste" Fettsäuren %		46,8	50,2	35,1	35,1	33,4	52,7
Jodzahl der „festen" Fettsäuren		4,7	5,2	2,9	1,0	23,6	19,2
„Flüssige" Fettsäuren %		49,8	47,4	62,5	63,0	64,2	44,9
Neutralisationszahl der „flüssigen" Fettsäuren		205,9	207,2	204,7	204,5	206,9	206,3
Bestimmung der gesättigten Fettsäuren nach Bertram in den „flüssigen" Fettsäuren.							
Einwaage g		0,482	0,514	0,691	0,641	0,729	0,441
Unverseifbares %		0,4	0,3	0,2	0,2	0,7	0,6
Gesättigte Fettsäuren in %	der Gesamt-Fettsäuren	9,3	7,3	7,7	7,9	4,8	4,5
	der „flüssigen" Fettsäuren	18,7	15,3	12,2	12,6	7,5	10,0

Zu einem anderen Ergebnis kommt man bei den gehärteten Fetten. Dort ergibt die Trennung nach Holde, Selim und Bleyberg durchweg weniger feste Fettsäuren, und zwar beim Erdnußhartfett I (Schmelzpunkt 30°) 13,4 % weniger feste Fettsäuren als nach Grossfeld und 27,0 % weniger als nach Twitchell. Die Jodzahl der festen Fettsäuren ergibt nur 8,7 % Isoölsäure im Gegensatz zu 18,8 %

nach Grossfeld und 31,2 % nach Twitchell. Das Erdnußhartfett II (Schmelzpunkt 42 °) liefert nach Holde, Selim und Bleyberg 5,0 % weniger feste Fettsäuren als nach Grossfeld und 12,0 % weniger als nach Twitchell. Der Gehalt an Isoölsäure errechnet sich aus der Jodzahl der festen Fettsäuren zu 11,0 % nach Holde, Selim und Bleyberg, zu 17,2 % nach Grossfeld und zu 22,1 % nach Twitchell. Holde, Selim und Bleyberg geben auch selbst an, daß ihre Thallium-Methode sich nicht eigne zur Abtrennung fester, ungesättigter Fettsäuren. Die Menge der aus den flüssigen Fettsäuren nach Bertram abgeschiedenen gesättigten Fettsäuren stimmt ziemlich mit der der beiden anderen Trennungen überein.

Zur besseren Uebersicht gibt Tabelle VI die Prozentzahl der festen Fettsäuren, die durch die einzelnen Trennungen erhalten wurden, und stellt sie den Werten gegenüber, die erhalten wurden aus der einfachen Bertram-Trennung, aus der kombinierten Twitchell-Bertram-, Grossfeld-Bertram- und Holde-Selim- und Bleyberg-Bertram-Trennung, und die errechnet wurden aus der Rhodanzahl nach H. P. Kaufmann. Letztere stimmen mit den aus der direkten Bertram-Trennung erhaltenen Werten überein. Die Werte nach Bertram und aus den Rhodanzahlen gelten natürlich für gesättigte Fettsäuren. Sie sind um die Isoölsäure niedriger als die nach den kombinierten Trennungen gefundenen Werte. (Tabelle VI)

Fette, die hauptsächlich aus Palmitin-, Stearin- und Oelsäure neben vielleicht wenig festen, ungesättigten Säuren bestehen, also Rindstalge und Schweinefette, liefern bei allen 3 untersuchten Trennungen zu niedrige Werte, die auf der Löslichkeit der Blei- bzw. Thalliumsalze in den verschiedenen Lösungsmitteln beruhen. Am kleinsten ist die Differenz bei der Methode von Twitchell. Abgesehen von Rindstalg I und Schweinefett I, deren Trennungen aus den auf Seite 11 angegebenen Gründen wohl nicht genau sein dürften, beträgt der Verlust an festen Fettsäuren nach Twitchell 3,0—5,3 %, nach Grossfeld 10,7—16,5 %, nach Holde, Selim und Bleyberg 7,2—9,4 %. Gefunden wurden diese Werte durch die Bertram-Trennung der flüssigen Twitchell- bzw. Grossfeld-, bzw. Holde-, Selim- und Bleyberg-Fettsäuren. Kokosfett liefert, wie erwähnt, bei allen drei Verfahren zu niedrige Werte. Aus der Rhodanzahl nach H. P. Kaufmann errechnen sich 88,4 % gesättigte Fettsäuren; gefunden wurden nach Twitchell 48,2 %, nach Grossfeld 33,3 %. Eine

direkte Bertram-Trennung ergab 20,7 % gesättigte Fettsäuren. Bei Kokosfett und ähnlichen Fetten mit niedrig-molekularen Fettsäuren wie Capryl-, Laurin- und Myristinsäure versagen also, wie bekannt, alle 3 Trennungsverfahren.

Tabelle VI.

Art des Fettes	Mittelwerte für „feste" Fettsäuren nach			Mittelwerte für gesättigte Fettsäuren nach		Mittelwerte für „feste" Fettsäuren nach		
	Twitshell	Grossfeld	Holde Selim und Bleyberg	Bertram	Rhodanzahl	Twitchell-Bertram	Grossfeld-Bertram	Holde-Bertram
Rindstalg I	54,9	43,6	—	59,4	—	61,0	60,0	—
Rindstalg II	52,9	42,2	46,8	54,2	—	57,1	56,9	56,1
Rindstalg III	53,7	46,2	50,2	54,8	55,4	57,7	57,0	57,4
Schweinefett I	31,0	28,1	—	39,1	—	39,7	39,1	—
Schweinefett II	39,8	30,9	35,1	41,2	—	42,8	42,1	42,7
Schweinefett III	38,8	30,7	35,1	43,9	44,3	44,2	43,2	43,1
Erdnußhartfett I Schmp. 30°	61,1	46,7	33,4	31,2	27,4	62,5	49,8	38,3
Erdnußhartfett II Schmp. 42°	64,9	57,8	52,7	45,7	46,5	68,1	62,2	57,2
Kokosfett	47,8	33,1	—	20,7	88,4	—	—	—

Anders liegen die Verhältnisse bei den beiden gehärteten Fetten. Der Verlust an gesättigten Fettsäuren beträgt nach dem Ergebnis der Bertram-Trennung der flüssigen Twitchell-Fettsäuren 1,2—3,3 %, der flüssigen Grossfeld-Fettsäuren 3,1—4,4 % und der flüssigen Holde-, Selim-, Bleyberg-Fettsäuren 4,4—4,9 %. Die Verfahren sind in dieser Beziehung nahezu gleichwertig. Betrachtet man aber die Werte der nach den einzelnen Trennungen erhaltenen festen Fettsäuren, so ergeben sich beträchtliche Unterschiede,

die bedingt sind durch kleinere oder größere Mengen ungesättigter Fettsäuren, in diesem Falle Isoölsäure. Tabelle VII ergibt die Prozente Isoölsäure, die nach Twitchell, Grossfeld und Holde, Selim und Bleyberg gefunden wurden.

Tabelle VII.

Prozente fester ungesättigter Fettsäuren, errechnet aus der Jodzahl der „festen" Fettsäuren.

	% fester ungesättigter Fettsäuren nach		
Art des Fettes	Twitchell	Grossfeld	Holde, Selim u. Bleyberg
Erdnußhartfett I Schmp. 30°	30,6	18,8	8,7
Erdnußhartfett II Schmp. 42°	22,2	17,2	11,2

Die Twitchell-Trennung erfaßt also den größten Prozentsatz an festen, ungesättigten Fettsäuren. Nach Grossfeld wurden bis 11,8 % weniger erhalten, nach Holde, Selim und Bleyberg bis 21,9 %.

Ergebnisse.

Nach diesen Untersuchungen über die Trennungsverfahren von Twitchell, dessen Abänderung von Grossfeld und von Holde, Selim und Bleyberg ist zusammenfassend folgendes zu sagen:

1. Für Fette, die größere Mengen gesättigte Fettsäuren mit 14 und weniger C-Atomen enthalten, ist keine der drei Methoden geeignet. Hier versagt auch die Bertram-Trennung.

2. Bei Fetten, die keine größeren Mengen von festen, ungesättigten Fettsäuren enthalten, gibt die Methode von Twitchell die größte Ausbeute an festen Fettsäuren. Die Differenzen betragen, bezogen auf die Ausgangsfette, nach der Twitchell-Methode 3,0—5,3 %, nach der Grossfeld'schen Abänderung 10,7—16,5 % und nach der Methode von Holde, Selim und Bleyberg 7,2—9,4 %.

3. Die größte Menge an festen ungesättigten Fettsäuren bei gehärteten Fetten liefert die Trennung nach Twitchell und zwar 22,4—30,6 % gegenüber 17,2 bis 18,8 % nach Grossfeld. Die Methode von Holde, Selim und Bleyberg ist für solche Fette nicht anwendbar.

4. Für die quantitative Bestimmung der gesättigten Fettsäuren ist die kombinierte Twitchell-Bertram-Trennung geeignet, die die in den flüssigen Twitchell-Fettsäuren zurückgebliebenen gesättigten Fettsäuren noch mitbestimmt. Die durch die kombinierte Twitchell-Bertram-Trennung gefundenen Werte an festen Fettsäuren stimmen, abzüglich der aus der Jodzahl der festen Twitchell-Fettsäuren errechneten Prozente Isoölsäure, bis auf ± 1% überein mit den nach der direkten Bertram-Trennung gefundenen Werten für gesättigte Fettsäuren.

5. Die Twitchell-Trennung liefert nicht nur die besseren Resultate, sondern sie ist auch praktisch einfacher auszuführen als die abgeänderte Methode von Grossfeld. Da man nur mit 96%igem Alkohol arbeitet, der zum größten Teil durch einfache Destillation zurückgewonnen und wieder verwendet werden kann, ist die Methode auch weniger kostspielig. Der Alkoholverbrauch muß allerdings wegen der Löslichkeit der Bleiseifen auf das äußerste eingeschränkt werden.

Die Trennung nach Grossfeld erfordert mehr Zeit, und da man 95%igen, 90%igen, 80%igen und 70%igen Alkohol gebraucht, der weiter noch mit Wasser verdünnt wird, kann man erst durch wiederholte Destillation und schließliches Abdestillieren über Kalk den Alkohol zurückgewinnen, was Verluste an Zeit und Material erfordert.

Die Thallium-Trennung ist wegen des hohen Preises des Thalliumsulfats kostspielig und wegen des schwierigen Zurückgewinnens des Alkohols nicht praktisch. Bei Gegenwart fester ungesättigter Fettsäuren ist sie nicht anwendbar.

II. Untersuchungen über die leichtest-löslichen Glyzeride der Fette.

Zur Erkennung von reinem Schweinefett, insbesondere zum Nachweis der Verfälschung eines Schweinefettes mit Rindstalg dient die Schmelzpunkt-Differenz-Methode von A. Bömer,[22]) die bekanntlich auf der Differenz der Schmelzpunkte der schwer-löslichsten Glyzeride der beiden Fette und der daraus dargestellten Fettsäuren beruht.

Es besteht die Möglichkeit, daß auch die leichtest-löslichen Glyzeride für einzelne Fette kennzeichnend sind und analytisch verwertet werden können Zur Darstellung die-

[22]) A. Bömer: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1913, **26**, 559.

ser leichtest-löslichen Glyzeride haben wir die Fette nach folgendem Verfahren fraktioniert kristallisiert:

10 g Fett wurden in 50 ccm Aether gelöst und bei 0° unter öfterem Rühren 1 Stunde zur Kristallisation hingestellt. Die ausgeschiedenen Glyzeride, das „Schwer-lösliche", wurden an der Saugpumpe auf einer Witt'schen Platte abfiltriert und darin die Werte Sg + 2 d bestimmt und durch fraktioniertes Lösen in 50 ccm Aether bei 0° bis Zimmertemperatur das schwerst-lösliche Glyzerid.

Die Mutterlauge mit dem bei 0° in Aether löslichen Anteil wurde vom Lösungsmittel befreit und der Menge nach bestimmt. Die Differenz zwischen dem in Aether löslichen Anteil und dem Ausgangsfett ergab die Menge des Schwer-löslichen.

Der in Aether lösliche Anteil wurde darauf in 50 ccm Aceton gelöst und wiederum unter öfterem Rühren 1 Stunde lang bei 0° stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle, die „Mittlere Fraktion", wurden abgesaugt und von ihnen der Schmelzpunkt, die Verseifungszahl und die Jodzahl bestimmt.

Die Mutterlauge der mittleren Fraktion enthält das „Leichtest-lösliche". Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Gewicht bestimmt. Der Weg über die Aetherkristallisation wurde gewählt, weil direktes Lösen in Aceton bei einigen Fetten Schwierigkeiten bereitete. Die Menge der mittleren Fraktion ergibt sich als Differenz des Leichtest-löslichen und des Schwer-löslichen. Das Leichtest-lösliche wurde untersucht auf: Verseifungszahl, Jodzahl, Rhodanzahl und gesättigte Fettsäuren nach Twitchell-Bertram.

Von den festen Fettsäuren der Twitchell-Trennung wurde die Jodzahl bestimmt und dadurch der Gehalt an festen, ungesättigten Fettsäuren. Von den flüssigen Twitchell-Säuren wurden die Neutralisationszahl, der Gehalt an Unverseifbarem und an festen Fettsäuren nach der Oxydations-Methode von Bertram festgestellt.

1. Ausgangsfette.

Folgende Fette wurden auf diese Weise untersucht: 4 Rindstalge, 2 Schweinefette, 2 Erdnußhartfette. 2 gehärtete Waltrane und je 1 Palmkern- und 1 Kokosfett. Rindstalg II und III, Schweinefett II und III, die beiden Erdnußhartfette und Kokosfett waren dieselben, die zu den Untersuchungen unter I verwendet worden sind. Rindstalg IV (Südamerikanisches Premier jus), Rindstalg V (Nordamerikanisches Prime Oleo), die beiden Waltrane und das Palmkernfett waren von den van den Bergh'schen Margarinewerken in Cleve zur Verfügung gestellt

Soweit ihre Kennzahlen nicht bereits oben (S. 11) angegeben sind, enthält sie Tabelle VIII.

Tabelle VIII.

Art des Fettes	Rindstalg IV	Rindstalg V	Gehärtete Waltrane		Palmkernfett	Kokosfett
			I Schmp. 34°	II Schmp. 44°		
Verseifungszahl	198,1	197,2	194,8	194,6	248,6	256,0
Jodzahl	38,2	38,7	68,0	42,6	15,5	10,7
Rhodanzahl	37,8	38,8	65,4	38,9	13,8	10,0
Schmelzpunkt	47,2°	47,4°	34,0°	44,0°	30,6°	27,0°

2. Untersuchung der leichtest-löslichen Anteile der Fette.

a) Rindstalge und Schweinefette.

Zunächst seien die Ergebnisse bei den 4 Rindstalgen und den 2 Schweinefetten verglichen. Die Mengenverhältnisse der 3 erhaltenen Fraktionen veranschaulicht Tabelle IX. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 2 bzw. 3 Trennungen, die bis höchstens ± 1,5 % voneinander abwichen.

Tabelle IX.

Art des Fettes	Rindstalg				Schweinefett	
	II	III	IV	V	II	III
Schwerlöslicher Anteil	29,2	31,0	28,9	23,9	13,1	9,8
Mittlere Fraktion	32,5	32,1	34,6	37,4	36,9	39,1
Leichtestlöslicher Anteil	38,3	36,9	36,5	38,7	50,0	51,0

Wie zu erwarten war, ist der schwer-lösliche Anteil beim Schweinefett sehr viel kleiner als beim Rindstalg, umgekehrt der leichtest-lösliche größer; Tabelle X gibt die Eigenschaften der schwer-löslichen und der mittleren Fraktion.

Die Werte für Sg + 2 d entsprechen den üblichen Werten. Die Verseifungszahlen der mittleren Fraktionen sind durchweg um eine Einheit höher als die der Ausgangsfette. Die Jodzahlen der mittleren Fraktionen der Rindstalge sind etwas niedriger oder die gleichen wie die der Ausgangsfette. Nach den Schmelzpunkten zu urteilen, sind aber mehr Oelsäurehaltige Glyzeride vorhanden als im Ausgangsfett.

Tabelle X.

Art des Fettes	Schwer-löslicher Anteil					Mittlere Fraktion		
	Schmelzpunkt	Sg	Sf	Sg+2d	Schmelzpunkt des schwerstlöslichen Glyzerides	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
Rindstalg II	55,0°	62,4°	60,5°	66,2	64,4°	36,7°	199,3	34,1
Rindstalg III	55,5°	61,5°	59,7°	65,1	66,5°	35,3°	199,6	36,8
Rindstalg IV	55,8°	60,5°	58,3°	64,9	67,1°	37,0°	198,8	38,1
Rindstalg V	56,2°	62,4°	60,6°	66,0	66,0°	35,0°	198,6	37,8
Schweinefett II	59,9°	64,3°	58,9°	75,1	65,5°	35,1°	199,8	41,8
Schweinefett III	59,6°	64,0°	58,8°	74,4	65,2°	37,6°	198,0	38,8

Beim Schweinefett ist die Jodzahl im Durchschnitt um 14 Einheiten niedriger; die Glyzeride sind also ölsäureärmer.

Der uns am meisten interessierende leichtest-lösliche Anteil wird durch die in Tabelle XI aufgeführten Untersuchungsergebnisse charakterisiert.

Die Verseifungszahlen des Leichtest-löslichen sind gleich, dagegen die Jodzahlen höher als die der mittleren Fraktion, und zwar im Durchschnitt beim Rindstalg um 14,5, beim Schweinefett um 15,2 Einheiten. Die ölsäurehaltigen Glyzeride sind also im Leichtest-löslichen angereichert.

Von Interesse ist die Anhäufung der festen, ungesättigten Vaccensäure des Rindstalges und des Unverseifbaren in dem Leichtest-löslichen. Die ausnahmsweise hohe Verseifungszahl

des Rindstalges II und Schweinefettes II im Leichtest-löslichen ist wohl eine Folge der Ranzigkeit dieser beiden Fette. Aus der Differenz von Jod- und Rhodanzahl ersieht man, daß beim Schweinefett die Linolsäure in diesem Anteil angereichert ist, während beim Rindstalg auch hier, wie schon das Ausgangsfett zeigt, keine ungesättigtere Säure als Oelsäure vorhanden ist.

Tabelle XI.

Art des Fettes	Verseifungszahl	Jodzahl	Rhodanzahl	Trennung nach Twitchell					
				„feste" Fettsäuren		„flüssige" Fettsäuren			
				%	Jodzahl	%	Neutralisationszahl	Trennung nach Bertram: % Unverseifbares	Trennung nach Bertram: % gesättigte Fettsäuren
Rindstalg II	205,5	—	—	35,5	8,0	63,0	212,5	0,8	4,4
Rindstalg III	199,2	51,6	51,5	38,5	8,1	60,2	206,4	1,1	4,7
Rindstalg IV	199,3	53,7	53,7	35,7	8,9	62,8	205,6	0,8	4,6
Rindstalg V	199,3	53,9	53,9	34,5	6,0	63,9	205,7	0,7	4,5
Schweinefett II	201,4	—	—	26,7	3,0	72,8	208,1	1,1	4,1
Schweinefett III	199,6	69,8	59,5	27,1	2,0	70,9	206,8	0,7	3,9

Zum Schluß zeigt Tabelle XII eine Zusammenstellung der Prozente „fester", „gesättigter" und „fester ungesättigter" Fettsäuren, letztere nach der T w i t c h e l l - B e r t r a m - Trennung gewonnen, im Ausgangsfett und im Leichtest-löslichen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von je 2 gut übereinstimmenden Bestimmungen.

Die Menge der „f e s t e n" Fettsäuren beträgt im Leichtest-löslichen im Mittel beim Rindstalg 16,7 %, beim Schweinefett 12,4 % die Menge der g e s ä t t i g t e n Fettsäuren im Rindstalg 16,7 %, im Schweinefett 10,2 % weniger als in den Ausgangsfetten. Charakteristische Unterschiede, die möglicherweise zu einer Unterscheidung verwendet werden könnten, zeigen demnach die leichtest-löslichen Glyzeride der Rindstalge und Schweinefette nicht.

Tabelle XII.

Art des Fettes	Ausgangsfette				Leichtest-löslicher Anteil			
	„Feste" Fettsäuren %	Feste ungesättigte Fettsäuren %	Gesättigte Fettsäuren nach Twitchell Bertram %	Gesättigte Fettsäuren aus der Rhodanzahl %	„Feste" Fettsäuren %	Feste ungesättigte Fettsäuren %	Gesättigte Fettsäuren nach Twitchell-Bertram %	Gesättigte Fettsäuren aus der Rhodanzahl %
Rindstalg II	52,9	2,7	54,4	—	36,5	3,3	37,4	—
Rindstalg III	53,7	2,6	55,1	55,2	38,5	3,4	39,7	40,4
Rindstalg IV	53,5	2,4	54,2	55,8	35,7	3,5	36,6	37,8
Rindstalg V	51,9	2,0	53,7	55,0	34,5	2,3	36,8	37,6
Mittelwerte	53,0	2,4	54,4	55,3	36,3	3,1	37,6	38,6
Schweinefett I	39,8	0,9	42,0	—	26,7	0,9	33,8	—
Schweinefett II	38,8	0,6	43,6	44,1	27,1	0,6	30,4	31,2
Mittelwerte	39,3	0,8	42,8	44,1	26,9	0,8	32,1	31,2

b) Hartfette, Kokos- und Palmkernfett.

Die Ergebnisse der fraktionierten Kristallisation bei gehärteten Fetten und bei Kokos- und Palmkernfett enthält Tabelle XIII.

Die Menge des Schwer-löslichen steigt natürlich mit dem Grade der Härtung, das Leichtest-lösliche nimmt demgemäß ab.

Palmkern- und Kokosfett wurden wegen der großen Löslichkeit sofort bei 0 ° aus Aceton kristallisiert, und daher wurden nur 2 Fraktionen erhalten, ein leichtest-löslicher und ein schwerlöslicher Anteil.

Tabelle XIII.

Art des Fettes	Erdnußhartfett		Geh. Waltran		Palmkernfett	Kokosfett
	I Schmp. 30°	II Schmp. 42°	I Schmp. 34°	II Schmp. 44°		
Schwer-löslicher Anteil	9,6	42,4	19,5	51,3	47,8	40,1
Mittlere Fraktion	50,3	29,2	44,0	29,0		
Leichtest-löslicher Anteil	40,1	28,4	36,5	19,7	52,2	59,9

Tabelle XIV zeigt die Eigenschaften des Schwerlöslichen und der mittleren Fraktion.

Tabelle XIV.

Art des Fettes	Schwer-löslicher Anteil					Mittlere Fraktion		
	Schmelzpunkt	Sg	Sf	Sg+2d	Schmelzpunkt des schwerstlöslichen Glyzerides	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
Erdnußhartfett I. Schmp. 30°	46,9°	53,2°	49,3°	61,0	53,2°	31,7°	190,7	68,9
Erdnußhartfett II. Schmp. 42°	57,4°	65,5°	64,8°	66,9	66,6°	35,5°	193,8	53,4
Geh. Waltran I. Schmp. 34°	44,8°	54,5°	51,0°	61,5	55,0°	34,0°	194,6	60,2
Geh. Waltran II. Schmp. 44°	50,0°	61,5°	59,3°	65,9	61,5°	35,5°	194,2	49,0
Palmkernfett	34,4°	—	—	—	39,4°	—	—	—
Kokosfett	33,2°	—	—	—	40,0°	—	—	—

Die Werte von Sg + 2 d sind demnach bei den gehärteten Fetten ähnlich wie beim Rindstalg.

Bei der mittleren Fraktion sind die Verseifungszahlen dieselben wie beim Ausgangsfett.

Die Jodzahl des Erdnußhartfettes I vom Schmelzpunkt 30° ist gleich der des Ausgangsfettes, die des gehärteten Waltranes I vom Schmelzpunkt 34° ist um 7,6 niedriger, die des Erdnußhartfettes II vom Schmelzpunkt 42° um 7,3 und die des gehärteten Waltranes II vom Schmelzpunkt 44° um 6,7 höher als die Jodzahl der Ausgangsfette.

Es folgt in Tabelle XV die Charakterisierung des Leichtlöslichen.

Tabelle XV.

Art des Fettes	Verseifungszahl	Jodzahl	Rhodanzahl	Trennung nach Twitchell					
				„feste" Fettsäuren		„flüssige" Fettsäuren			
				%	Jodzahl	%	Neutralisationszahl	Trennung nach Bertram: Unverseifbar. %	Trennung nach Bertram: Gesätt. Fetts. %
Erdnußhartfett I Schmp. 30°	191,0	75,1	72,6	33,8	63,8	64,8	199,9	1,0	4,9
Erdnußhartfett II Schmp. 42°	195,3	59,5	57,8	39,7	29,1	58,9	204,5	1,0	1,3
Geh. Waltran I Schmp. 34°	192,3	80,4	76,2	20,5	49,6	77,8	198,7	1,9	1,9
Geh. Waltran II Schmp. 44°	192,5	67,3	62,5	34,3	34,7	62,9	199,0	2,3	3,4
Palmkernfett	250,0	16,6	16,4	43,5	1,0	52,3	258,4	0,8	4,0
Kokosfett	258,2	13,2	11,4	40,4	0,7	54,6	282,6	0,7	9,7

Die Verseifungszahlen des Leichtest-löslichen der gehärteten Fette sind gegenüber den Ausgangsfetten um 1—2 Einheiten gestiegen. Nur die der beiden Waltrane sind niedriger, vielleicht macht sich bei ihnen die Anhäufung des Unverseifbaren geltend.

Die Jodzahlen sind durchweg gestiegen, bei den gehärteten Fetten um 4,6—24,7, beim Palmkern- und Kokosfett um 1—2 Einheiten. Die Differenz der Jod- und Rhodanzahlen zeigt, daß im Leichtest-löslichen aller dieser Fette mit Ausnahme von Palmkernfett noch geringe Mengen Linolsäure vorhanden sind, die aber hier, wie vielleicht erwartet werden konnte, nicht besonders angereichert ist.

Das Kokosfett zeigt in der Neutralisationszahl der flüssigen

Twitchell-Fettsäuren seinen Gehalt an Capryl- und Laurinsäure. Man findet die hohe Neutralisationszahl aber auch schon bei der Twitchell-Trennung des Ausgangsfettes. Das Unverseifbare hat sich im Leichtest-löslichen angereichert.

Tabelle XVI bringt die Zusammenstellung der Prozente der festen, der festen ungesättigten und der gesättigten Fettsäuren vom Ausgangsfett und vom Leichtest-löslichen. Die Menge der festen Fettsäuren ist im Leichtest-löslichen der gehärteten Fette 20—27 % kleiner als im Ausgangsfett. Eine Anreicherung der festen ungesättigten Isoölsäure hat nicht stattgefunden.

Tabelle XVI.

Art des Fettes	Ausgangsfette				Leichtest löslicher Anteil			
	„Feste" Fettsäuren %	Feste ungesättigte Fettsäuren %	Gesättigte Fettsäuren nach Twitchell-Bertram %	Gesättigte Fettsäuren aus der Rhodanzahl %	„Feste" Fettsäuren %	Feste ungesättigte Fettsäuren %	Gesättigte Fettsäuren nach Twitchell-Bertram %	Gesättigte Fettsäuren aus der Rhodanzahl %
Erdnußhartfett I Schmp. 30°	61,6	31,2	31,9	27,2	33,8	23,7	15,0	15,9
Erdnußhartfett II Schmp. 42°	65,2	22,2	46,0	46,5	39,7	5,4	32,3	93,1
Geh. Waltran I Schmp. 34°	40,3	18,3	24,0	24,2	20,5	11,3	11,1	11,8
Geh. Waltran II Schmp. 44°	62,8	14,1	54,5	55,0	34,3	13,1	23,6	24,5
Palmkernfett	53,8	0,2	57,4	84,0	43,5	0,5	47,0	81,0
Kokosfett	48,2	0,3	57,6	88,4	40,4	0,3	49,8	86,8

Der Prozentgehalt Isoölsäure beträgt vielmehr bei den Erdnußhartfetten 7,5—16,8 %, bei den gehärteten Waltranen 1 bis 7 % weniger als im Ausgangsfett. Die gesättigten Fettsäuren der gehärteten Fette haben um 12,9—20,9 % abgenommen. Die Ergebnisse beim Palmkernfett beweisen die Unbrauchbarkeit der Twitchell-Trennung bei Fetten mit niedrigmolekularen Fettsäuren, die im Abschnitt I beim Kokosfett schon nachgewiesen worden war.

Ein Vergleich der gehärteten Fette mit den Rindstalgen zeigt bei beiden einen hohen Prozentsatz fester Fettsäuren. Beide unterscheiden sich aber durch ihren Gehalt an festen ungesättigten Fettsäuren, der in den Ausgangsfetten größer ist als im Leichtest-löslichen.

Ergebnis.

Im Leichtest-löslichen wurden bei den untersuchten Fetten mit Ausnahme des Kokos- und Palmkernfettes, deren Nachweis aber keine besonderen Schwierigkeiten bietet, keine typischen Glyzeride aufgefunden, auf Grund deren eine Beimischung von Fremdfetten nachgewiesen werden könnte. Auch die aus den Glyzeriden der einzelnen Fraktionen dargestellten Fettsäuren bieten keine besonderen Merkmale.

3. Einfluß der Hydrierung auf die Sterine.

Im Anschluß hieran wurden Untersuchungen angestellt über den Einfluß des Härtens auf die Sterine der Fette. In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Phytosterinacetat-Methode bei gehärteten Fetten infolge Hydrierung des Phytosterins und des Cholesterins Schwierigkeiten bereiten könne. Wir versuchten deshalb, die Phytosterin- und Phytosterinacetat-Methode bei den beiden Erdnußhartfetten und den gehärteten Waltranen anzuwenden.

Die Sterine der gehärteten Erdnußöle und Waltrane wurden aus alkalischer Seifenlösung durch Ausschütteln mit Aether erhalten und einmal aus Alkohol umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden unter dem Mikroskop betrachtet, und folgendes wurde beobachtet:

Das Erdnußhartfett I vom Schmelzpunkt 30° lieferte deutliche, charakteristische Phytosterinkristalle; schon das mikroskopische Bild des Kristallisationsvorganges sprach für Phytosterin.

Beim Erdnußhartfett II vom Schmelzpunkt 42° zeigte das Mikroskop ebenfalls deutliche Phytosterinkristalle.

Anders war das Ergebnis bei den gehärteten Waltranen.

Das Unverseifbare des gehärteten Waltranes I vom Schmelzpunkt 34° zeigte, unter dem Mikroskop betrachtet, Drusen von Kristallen; typische Cholesterinkristalle wurden nicht gefunden.

Ebenso gab der gehärtete Waltran II vom Schmelzpunkt 44° keine typischen Cholesterinkristalle. Das mikroskopische Bild zeigte zahlreiche halbfeste Oeltröpfchen und Kristalldrusen.

Für die Phytosterinacetatprobe wurden die Kristalle nun mit Essigsäureanhydrid acetyliert und die Acetate aus Alkohol wiederholt umkristallisiert. Nach der 3. und 4. Kristallisation wurde der Schmelzpunkt bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

Erdnußhartfett I (Schmelzpunkt 30 °). 3. Kristallisation: 122,4°; 4. Kristallisation: 124,7°

Erdnußhartfett II (Schmelzpunkt 42 °). 3. Kristallisation: 122,4°; 4. Kristallisation: 124,7°.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

Gehärteter Waltran I, Schmelzpunkt 34°: Trotz mehrwöchentlichem Stehen wurden aus dem acetylierten Produkt durch Umkristallisieren mit Alkohol keine Kristalle gewonnen. Unter dem Polarisations-Mikroskop war die Substanz aber kristallinisch. Deshalb wurden durch Kochen mit Alkali die Acetate verseift, die etwa vorhandenen Sterine in Alkohol gelöst und mit Digitonin gefällt. Nach dem Auswaschen mit Chloroform und Aether wurden Spuren einer Kristallisation, wahrscheinlich Digitonin-Cholesterin, gefunden.

Gehärteter Waltran II, Schmelzpunkt 44°: Es wurden ebenfalls aus Alkohol keine Cholesterinacetat-Kristalle erhalten. Aus dem acetylierten Produkt wurde versucht, das Digitonin-Cholesterid zu gewinnen. Nach längerem Stehen fielen weiße Flocken aus, die aber in Chloroform und Aether vollkommen löslich waren.

Ergebnis.

Nach der Phytosterin- und Phytosterinacetatprobe wurde bei beiden Erdnußhartfetten Phytosterin gefunden. Letzteres ist also durch den Härtungsprozeß nicht zerstört worden.

Das Cholesterin der Waltrane ist dagegen bis auf kleine Spuren bei dem weniger gehärteten Waltran hydriert worden und nicht mehr nachzuweisen.

Wir finden also hier eine Bestätigung der in der Einleitung erwähnten Behauptung, daß das Cholesterin viel leichter hydriert wird als die Phytosterine, und daß somit der Nachweis von Pflanzenfetten durch die Phytosterinacetatprobe auch bei gehärteten Fetten in den meisten Fällen gelingt. Die Menge der Phytosterine der Erdnußhartfette wurde über die Digitoninsteride quantitativ bestimmt. Durch Multiplikation der für 100 g erhaltenen Digitoninsteride mit 0,2431 findet man nach Windaus die Prozente Sterine, die das Fett enthält.

Beim Erdnußhartfett I vom Schmelzpunkt 30 ° wurden 0,13 %, beim Erdnußhartfett II vom Schmelzpunkt 42 ° 0,14 % Phytosterin gefunden.

III. Versuche über den Nachweis von Waltran und gehärteten Waltranen.

Auf Grund der Untersuchungen in Teil I und II wurde versucht, im Nachfolgenden ein Bild der Fettsäuren der gehärteten Fette zu geben, und zwar sollen die Fette charakterisiert werden durch ihren Gehalt an gesättigten Fettsäuren: vornehmlich Palmitin- und Stearinsäure, und an ungesättigten Fettsäuren: Oelsäure, Isoölsäure, Linolsäure und Linolensäure.

1. Ausgangsfette.

Untersucht wurden die Erdnußhartfette I und II und die gehärteten Waltrane I und II, deren Kennzahlen oben bereits angegeben sind. Einige weitere Fette, gehärtetes Leinöl vom Schmelzpunkt 40 °, gehärtetes Sonnenblumenöl vom Schmelzpunkt 30 °, natürlicher Waltran, natürliches Erdnußöl, natürliches Leinöl und natürliches Sonnenblumenöl wurden zur Vervollständigung in die Untersuchung hineingezogen. Auch diese Fette wurden uns von den van den Bergh'schen Margarinewerken freundlichst überlassen. Die Kennzahlen der neu hinzugekommenen Fette enthält Tabelle XVII.

Tabelle XVII.

Art des Fettes	Geh. Sonnenblumenöl Schmp. 30°	Natürliches Sonnenblumenöl	Geh. Leinöl Schmp. 40°	Natürliches Leinöl	Natürliches Erdnußöl	Natürlicher Waltran A
Verseifungszahl	195,0	189,3	190,0	189,9	190,6	194,8
Jodzahl	83,9	129,6	69,8	180,2	89,1	112,2
Rhodanzahl	76,5	80,2	67,7	116,5	69,9	78,6
Schmelzpunkt	30,0°	flüssig	40,0°	flüssig	flüssig	flüssig

2. Einfluß der Hydrierung auf diese Fette.

Um allgemein ein Bild über die durch die Härtung erfolgte Veränderung der Fette zu erhalten, wurde von sämtlichen Fetten die Twitchell-Trennung und die Bertram-Trennung ausgeführt. Tabelle XVIII gibt eine Uebersicht über die durch die Härtung beeinflußten Konstanten der Fette und über die ausgeführten Trennungen.

Wie aus der Differenz von Jod- und Rhodanzahlen ohne weiteres hervorgeht, enthalten die gehärteten Fette noch geringe Mengen von Linolsäure. Die Berechnung der Oelsäure, der Linolsäure und der Linolensäure erfolgte aus der Rhodan- und Jodzahl nach den Formeln von H. P. Kaufmann (S. 36). Zuvor war die Menge der gesättigten Fettsäuren durch eine Bertram-Trennung bestimmt worden. Sämtliche angegebenen Werte sind Mittelwerte mehrerer gut übereinstimmender Bestimmungen.

Es berechnen sich:

Tabelle XVIII.

Art des Fettes	Jodzahl	Rhodanzahl	„Feste" Fettsäuren nach Twitchell %	Jodzahl dieser „festen" Fettsäuren	Gesättigte Fettsäuren nach Bertram %	Gesättigte Fettsäuren aus der Rhodanzahl %	Neutralisationszahl der Bertram Fettsäuren
Geh. Sonnenblumenöl Schmp. 30°	83,9	76,5	47,3	70,2	11,6	11,5	202,5
Natürliches Sonnenblumenöl	129,6	80,2	8,2	1,4	11,2	—	199,3
Geh. Leinöl Schmp. 40°	69,8	67,7	53,2	56,5	21,1	21,5	211,2
Natürliches Leinöl	180,2	116,5	8,2	1,6	11,0	—	206,3
Erdnußhartfett I Schmp. 30°	70,6	63,0	61,6	45,5	27,5	27,4	201,5
Erdnußhartfett II Schmp. 42°	46,2	46,1	64,8	30,8	45,7	46,5	206,6
Natürliches Erdnußöl	89,1	69,9	15,2	2,5	19,1	—	199,6
Geh. Waltran I Schmp. 34°	68,0	64,5	40,3	40,9	24,2	25,3	235,2
Geh. Waltran II Schmp. 44°	42,6	39,8	59,8	20,2	52,9	53,8	217,0
Natürlicher Waltran	112,2	78,6	18,5	2,1	22,9	—	220,1

% Oelsäure = (100 — gesättigte Fettsäuren) — 1,154 (Jodzahl-Rhodanzahl);
% Linolsäure = (100 — gesättigte Fettsäuren) — 1,154 (2 × Rhodanzahl-Jodzahl);
% Linolensäure = — (100 — gesättigte Fettsäuren) + 1,154 × Rhodanzahl.

Bei Fetten, die keine Linolensäuren enthalten, also bei den gehärteten Fetten, kann man den Prozentgehalt gesättigter Fettsäuren auch aus der Rhodanzahl nach H. P. Kaufmann errechnen:

% Gesättigte Fettsäuren = 100 — 1,158 × Rhodanzahl.

Die errechneten Werte stimmen hinreichend mit den nach Bertram gefundenen überein; Differenz bis ± 0,9 %.

Der Prozentgehalt Isoölsäure wird errechnet aus der Jodzahl der festen Fettsäuren nach Twitchell. Ueber die gesättigten Fettsäuren gibt die Neutralisationszahl Aufschluß. Unter der Annahme, daß die gesättigten Fettsäuren zum weitaus größten Teil aus Palmitin- und Stearinsäure bestehen, läßt sich ihr prozentualer Gehalt nach der Mischungsregel ermitteln.

Tabelle XIX gibt eine Uebersicht über den wahrscheinlichen Gehalt der Fette an den verschiedenen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren.

Durch den Härtungsprozeß verschwindet die Linolensäure vollständig. Je nach dem Grad der Härtung ist die Linolsäure in kleinen Mengen bis 8 % noch vorhanden, die natürlich auch abhängig sind von der Menge Linol- und Linolensäure der Ausgangsfette. Die Linolensäure wird über die Linolsäure zur Oel- bzw. Isoölsäure und weiter zur Stearinsäure hydriert.

Beim Vergleich der in Tab. XVIII u. XIX zusammengestellten Untersuchungsergebnisse muß zunächst berücksichtigt werden, daß die gehärteten Fette wahrscheinlich nicht aus den aufgeführten natürlichen Oelen entstanden sind und daß daher genau genommen ein direkter Vergleich zwischen den beiden Gruppen nicht möglich ist. Nimmt man jedoch an, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen den natürlichen Oelen, die gehärtet worden sind, und den hier untersuchten Oelen nicht bestanden hat, so geht aus der Untersuchung folgendes hervor.

1. Bei dem schwach hydrierten Sonnenblumenöl (Schmelzpunkt 30 °) und Leinöl (Schmelzpunkt 40 °) ist Stearinsäure überhaupt nicht entstanden oder wie beim Erdnußhartfett (Schmelzpunkt 30 und 42 °) nur sehr wenig.
2. Beim natürlichen Sonnenblumenöl wurden 31.8 % und beim gehärteten 79.9 % Oelsäure gefunden. Unter der An-

Tabelle XIX.

Art des Fettes	Gesättigte Fetts.			Ungesättigte Fettsäuren				
					Ölsäure			
	%	Palmitinsäure %	Stearinsäure %	% *)	%	davon Isoölsäure %	Linolsäure %	Linolensäure %
Geh. Sonnenblumenöl Schmp. 30°	11,5	1,1	10,4	88,5	79,9	36,9	8,6	0,0
Natürliches Sonnenblumenöl	11,2	0,3	10,9	88,8	31,8	0,1	53,3	3,7
Geh. Leinöl Schmp. 40°	21,6	13,8	7,8	78,4	76,1	33,4	2,3	0,0
Natürliches Leinöl	11,3	4,2	7,1	88,7	15,3	0,2	27,7	45,7
Erdnußhartfett I Schmp. 30°	27,0	3,4	23,6	73,0	64,3	31,7	8,3	0,0
Erdnußhartfett II Schmp. 42°	46,8	18,1	28,7	53,2	52,9	22,2	0,3	0,0
Natürliches Erdnußöl	19,1	0,8	18,3	80,9	57,6	0,4	22,3	0,0
Geh. Waltran I Schmp. 34°	25,3	—	—	74,7	70,7	18,3	4,0	0,0
Geh. Waltran II Schmp. 44°	53,8	—	—	46,2	43,0	13,4	3,2	0,0
Natürlicher Waltran	22,9	—	—	77,1	38,3	0,4	25,2	13,6**)

*) Einschl. des Unverseifbarem. **) und der Linolensäure sich ähnlich verhaltende ungesättigte Säuren.

nahme, daß die Linol- und ebenso die Linolensäure des natürlichen Sonnenblumenöls bei der Härtung in Isoölsäure übergegangen sind, müßten, abgesehen von der Oelsäure, beim gehärteten Sonnenblumenöl 48,4 % Isoölsäure erhalten worden sein. Im natürlichen Sonnenblumenöl sind zusammen 53,3 + 3,7 = 57 % Linol- und Linolensäure; im gehärteten Sonnenblumenöl sind noch 8,6 % Linolsäure! Die Differenz ist 48,4; gefunden wurden aber nur 36,9 % Isoölsäure. Es besteht danach die Möglichkeit, daß bei der Hydrierung auch Oelsäure entstanden ist, oder, was

wahrscheinlicher ist, daß der berechnete Gehalt an Oelsäure darauf zurückzuführen ist, daß durch die Twitchell-Trennung die Isoölsäure nicht vollständig als unlösliches Bleisalz gewonnen ist. Natürlich muß die Voraussetzung gemacht werden, daß, da die Prozente gesättigter Fettsäuren beim natürlichen und beim gehärteten Sonnenblumenöl übereinstimmen, keine nennenswerten Mengen gesättigter Fettsäuren durch die Härtung entstanden sind.

Dieselbe Beobachtung läßt sich bei dem natürlichen Waltran und bei dem auf 30 ° gehärteten Tran I anstellen, bei denen auch die Menge der gesättigten Fettsäuren fast gleich ist.

3. Eine andere Beobachtung ergibt sich beim Vergleich der natürlichen und gehärteten Leinöle und der Erdnußöle. Bei den gehärteten Oelen hat die Menge der Palmitinsäure anscheinend beträchtlich zugenommen. Diese Zunahme der Palmitinsäure läßt sich vielleicht z. T. erklären durch die Hydrierung der Hypogäasäure ($C_{16}H_{30}O_2$), deren Vorkommen in Erdnußöl behauptet worden ist, doch ist die Menge dieser Säure nur geringfügig, sodaß die Zunahme an Palmitinsäure nicht so groß sein könnte.
4. Aus der Tabelle XIX ist aber klar ersichtlich, daß bei der Härtung zuerst die Linolensäure hydriert wird, dann die Linolsäure. Die Linolensäure ist bei allen gehärteten Fetten vollständig verschwunden, während die Linolsäure bei den schwächer hydrierten Fetten noch teilweise vorhanden ist, z. B. beim gehärteten Sonnenblumenöl 8,6%, beim gehärteten Leinöl 2,3 %, beim Erdnußhartfett (30 °) 8,3 % und beim Erdnußhartfett (42 °) nur 0,3 %, beim Waltran I 4 % und beim Waltran II 3,2 %.
5. Von besonderem Interesse sind die hohen Neutralisationszahlen der Bertram-Fettsäuren beim natürlichen Waltran und den gehärteten Waltranen. Diese Fettsäuren zur Charakterisierung des natürlichen Waltrans und gehärteter Trane anzuwenden, war der Zweck der folgenden Untersuchungen.

3. Versuch, die niedrig-molekularen Fettsäuren der natürlichen und der gehärteten Waltrane zu isolieren.

Es handelt sich zunächst darum, diese niedrig-molekularen Fettsäuren rein darzustellen. Nach den in Teil I bei der Nachprüfung der Methoden gemachten Erfahrungen enthielten die gesättigten Fettsäuren, die nach der Oxydationsmethode von

Bertram aus den flüssigen Twitchell-Fettsäuren gewonnen wurden, vornehmlich Palmitinsäure und außerdem bei Gegenwart niedriger-molekularer Fettsäuren einen größeren Prozentsatz von diesen. Von dieser Tatsache ausgehend, wurden die Twitchell-Bertram-Fettsäuren der 3 Trane dargestellt und auf Fettsäuren von niedrigerem Molekulargewicht als Palmitinsäure geprüft.

a) Fraktionierte Fällung nach Heintz der kombinierten Twitchell-Bertram-Trennung.

Die flüssigen Fettsäuren wurden nach der in Teil I beschriebenen Methode aus den alkoholischen Filtraten nach dem Abdestillieren des Alkohols durch Zersetzen des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die ätherische Fettsäurelösung mußte, da die Neutralisationszahl dieser Säuren bestimmt werden sollte, mit Wasser säurefrei gewaschen werden. Da hierzu ein 10—15 maliges Auswaschen erforderlich war, wahrscheinlich wegen der Löslichkeit der niedrig-molekularen Fettsäuren, die ja immerhin in mit Aether gesättigtem Wasser beträchtlich ist, wurde vorgezogen, die flüssigen Fettsäuren mit Petroläther auszuschütteln, der in Wasser nur sehr wenig löslich ist. Etwaige Oxyfettsäuren, die in Petroläther unlöslich sind und verloren gehen, kommen für diese Untersuchung nicht in Frage. Wiederholte Trennungen mit Aether und Petroläther zeigten, daß die mit Petroläther gewonnenen Twitchell-Bertram-Fettsäuren eine um 2—4 Einheiten höhere Neutralisationszahl hatten als die mit Aether gewonnenen, was die obige Annahme der größeren Löslichkeit in mit Aether gesättigtem Wasser rechtfertigt.

Da nur 3—5 % der Ausgangsfette als Twitchell-Bertram-Fettsäuren erhalten wurden, mußte mit kleinen Mengen gearbeitet werden. Aus diesem Grunde wurden die Neutralisationszahlen, deren Einwaagen sehr klein waren, mit alkoholischer $^1/_{10}$ N-Kalilauge und $^1/_{10}$ N-Salzsäure bestimmt. Sämtliche Neutralisationszahlen wurden mit den aus der Seifenlösung ausgeschüttelten Fettsäuren wiederholt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte. Die Neutralisationszahlen dieser Twitchell-Bertram-Fettsäuren betrugen:

Natürlicher Waltran A	220,9
Gehärteter Waltran I (Schmelzpunkt 34°)	233,5
Gehärteter Waltran II (Schmelzpunkt 44°)	226,5

Diese Twitchell-Bertram-Fettsäuren wurden der fraktionierten Fällung nach Heintz unterworfen. Diese ermöglicht, aus einem durch Umkristallisieren nicht trennbaren,

also einem eutektischen Gemisch, die einzelnen Fettsäuren zu gewinnen. Nach Heintz[23]) werden die Fettsäuren in alkoholischer Lösung mit einer zur Fällung eines bestimmten Bruchteiles der Gesamt-Fettsäuren berechneten Menge Magnesium- oder Bariumacetat behandelt, sodaß nur eine dem Acetat äquivalente Menge an Fettsäuren ausfällt. Diese Fällung wird solange wiederholt, bis die Substanz aufgebraucht ist. Theoretisch sollen dann zuerst die Fettsäuren mit dem höchsten Molekulargewicht ausfallen, und die mit dem niedrigeren Molekulargewicht jeweils in der Mutterlauge zurückbleiben. Bei einem aus 2 Fettsäuren bestehenden Gemisch liefert die Heintz-Fällung gute Resultate. Wir versuchten, aus den Twitchell-Bertram-Fettsäuren, die in der 50fachen Menge Alkohol gelöst wurden, alle durch Magnesiumacetat fällbaren Fettsäuren, also die höchst molekularen, auszufällen. Deshalb wurde die alkoholische Fettsäurelösung mit einem größeren Ueberschuß an Magnesiumacetat versetzt, die gefällten Magnesiumsalze bei Zimmertemperatur (10—15°) über Nacht stehen gelassen und dann abfiltriert. Die erhaltenen Salze wurden mit verdünnter Salzsäure versetzt, mit Petroläther ausgeschüttelt und zur Erkennung der Fettsäuren die Neutralisationszahl bestimmt, ebenso von den im Filtrat zurückgebliebenen Fettsäuren. Es sei hier bemerkt, daß, um keine falschen Resultate zu bekommen, sowohl bei der Gewinnung der flüssigen Twitchell-Fettsäuren aus den alkoholischen Filtraten, als auch bei Gewinnung der Fettsäuren aus den alkoholischen Filtraten der Heintz-Trennung sorgfältig auf vollständige Entfernung des Alkohols geachtet worden ist, da sonst beim nachherigen Zersetzen mit Säure Fettsäure-Ester gebildet werden können, die ein irreführendes Resultat herbeiführen. Aus demselben Grunde muß das alkoholische Filtrat vor dem Abdestillieren des Alkohols mit festem Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht werden. Die Fettsäure-Ester haben im Vergleich zu den Fettsäuren ein höheres Molekulargewicht und demzufolge eine niedrigere Verseifungszahl. Da bei den ersten ausgeführten Trennungen auf die mögliche Entstehung der Ester keine Rücksicht genommen wurde, wurden aus den Fettsäuren der Filtrate erheblich zu niedrige Neutralisationszahlen gefunden, die nur durch die Gegenwart solcher Fettsäure-Ester zu erklären waren.

Die Resultate der Heintz-Trennung bei den 3 Waltranen enthält Tabelle XX.

[23]) Heintz: Journ. f. prakt. Chem. 1855, **66**, 1.

Tabelle XX.

Art des Fettes		Twitchell-Bertram-Fettsäuren				
		Neutralisationszahl	Trennung nach Heintz			
			Neutralisationszahl der		Neutralisationszahl der	
			Magnesiumsalz-Fettsäuren	deren Einwaage g	Filtrat-Fettsäuren	deren Einwaage g
Natürlicher Waltran A	a	220,3	227,8	0,2345	216,2	0,3726
	b	220,7	228,2	0,2296	215,6	0,3482
Gehärteter Waltran I Schmp. 34°	a	232,6	228,7	0,4832	234,2	0,5978
	b	232,8	228,1	0,5414	234,6	0,5912
Gehärteter Waltran II Schmp. 44°	a	226,8	226,8	0,4771	226,3	0,3529
	b	227,3	227,3	0,4562	226,4	0,2343

Beim natürlichen Waltran A wurden aus dem Filtrat der Heintz-Fällung eigentümlicherweise Fettsäuren erhalten, die eine niedrigere Neutralisationszahl besaßen als die als Magnesiumsalze gefällten Fettsäuren. Nach der Theorie der Heintz-Trennung war das Umgekehrte zu erwarten. Da die Gegenwart von Fettsäure-Estern bei dem sorgfältigen Abdestillieren des Alkohols ausgeschlossen ist, könnte diese Tatsache durch die Gegenwart unverseifbarer Stoffe erklärt werden. Diese sind, wie in Teil I bemerkt wurde, in den flüssigen Twitchell-Fettsäuren angereichert und vielleicht durch das Ausschütteln des Unverseifbaren nach der Vorschrift von Bertram nicht restlos entfernt worden. Die Rückstände des Unverseifbaren müßten also im Filtrat der Heintz-Trennung vorhanden sein. Oder es sind bei der Trennung durch Heintz Komplikationen eingetreten, die Heintz auch selber bei der Gegenwart von mehr als 2 Fettsäuren beobachtet hat.

Bei dem auf 34° gehärteten Waltran I ist die Trennung als geglückt zu bezeichnen.

Bei dem auf 44° gehärteten Tran II ist überhaupt keine Tren-

nung erfolgt. Die Fettsäuren der Magnesiumsalze und die Fettsäuren des Filtrats haben dieselbe Neutralisationszahl.

Immerhin ist durch diese Trennung auch beim natürlichen Waltran A der Nachweis erbracht, daß eine Fettsäure mit niedrigerem Molekulargewicht als Palmitinsäure vorhanden sein muß. Die Neutralisationszahl der Twitchell-Bertram-Fettsäuren des natürlichen Waltrans liegt nur wenig oberhalb der Neutralisationszahl der Palmitinsäure. Aus diesem Grunde war beim ungehärteten Tran die Gegenwart von niedriger-molekularen Fettsäuren zweifelhaft.

Zur weiteren Trennung wurden die Fettsäuren der Heintz-Fällung, also die der Magnesiumsalze und die des Filtrats, aus ungefähr 70%igem Alkohol bei 0° umkristallisiert. Aus den erhaltenen Kristallen und dem Filtrat wurden die Fettsäuren abgeschieden und deren Neutralisationszahlen bestimmt. Die Werte enthält Tabelle XXI.

Tabelle XXI.

Art des Fettes	Kristallisation d. Heintz-Fetts. aus 70%igem Alkohol									
	Magnesiumsalzfettsäuren					Filtratfettsäuren				
	Neutralisationszahl	Neutralisationszahl der				Neutralisationszahl	Neutralisationszahl der			
		Kristall-Fettsäuren	deren Einwaage g	Fettsäuren der Mutterlauge	deren Einwaage g		Kristall Fettsäuren	deren Einwaage g	Fettsäuren der Mutterlauge	deren Einwaage g
Natürlicher Waltran A	227,8	213,7	0,0833	239,0	0,0889	216,2	222,5	0,0432	214,8	0,2832
	228,2	214,9	0,0856	—	—	215,6	—	—	—	—
Gehärteter Waltran Schmp. 34°	228,7	225,7	0,1456	239,8	0,1990	234,2	224,6	0,1513	245,3	0,0982
	227,9	225,0	0,1189	239,4	0,1904	234,6	225,2	0,1495	244,3	0,0923
Gehärteter Waltran Schmp. 44°	226,8	222,9	0,1148	228,5	0,1264	226,3	[24])	—	227,8	0,2988
	227,3	223,0	0,1197	229,0	0,2581	226,4	—	—	227,0	0,1912

[24]) Aus den Kristallen wurden nur 21,5 bzw. 17,8 mg Fettsäuren erhalten, und wegen der großen Fehlermöglichkeit wurde bei dieser Einwaage keine Neutralisationszahl bestimmt.

Durch das Umkristallisieren wurden aus den Heintz-Fettsäuren der 3 Trane Kristalle erhalten, deren Fettsäuren eine niedrigere Neutralisationszahl besitzen als die Ausgangsfettsäuren. In der Mutterlauge der Kristallisationen fanden sich dementsprechend Fettsäuren mit höherer Neutralisationszahl. Nur die Fettsäuren aus dem Filtrat der Heintz-Fällung beim natürlichen Waltran A zeigten umgekehrte Werte.

Aus den Fettsäuren der Magnesiumsalze wurden beim natürlichen Tran A Fettsäuren mit der Neutralisationszahl 239,0, beim Waltran I (Schmelzpunkt 34°) solche mit der Neutralisationszahl 239,8, beim Waltran II (Schmelzpunkt 44°) solche mit der Neutralisationszahl 229,0 erhalten. Die Fettsäuren der Filtrate lieferten mit Ausnahme des natürlichen Waltrans nach dem Umkristallisieren aus Alkohol beim Waltran I (Schmelzpunkt 34°) Fettsäuren mit der Neutralisationszahl 245,0 und beim Waltran II (Schmelzpunkt 44°) solche mit der Neutralisationszahl 227,0. Diese Ergebnisse der Kristallisation aus Alkohol bewogen uns, die Twitchell-Bertram-Fettsäuren sofort aus Alkohol umzukristallisieren, also die Heintz-Trennung nicht anzuwenden.

b) Trennung der kombinierten Twitchell-Bertram-Fettsäuren durch Umkristallisieren aus Alkohol.

Zu diesem Zweck wurden die Fettsäuren in der 40fachen Menge Alkohol gelöst und dann solange tropfenweise mit Wasser versetzt, bis eine Trübung eintrat, und einige Stunden bei 10—15° stehen gelassen. Das Ergebnis zeigt Tabelle XXII.

Die einfache Kristallisation der Twitchell-Bertram-Fettsäuren zeitigt nach diesen Werten bessere Ergebnisse als die Heintz-Fällung. Merkwürdigerweise ist aber beim natürlichen Waltran A der Versuch b, die Fettsäuren durch Kristallisation zu trennen, nicht geglückt. Betrachtet man das Mengenverhältnis der aus der Magnesiumfällung und der aus der Mutterlauge erhaltenen Fettsäuren, so findet man, daß es bei den beiden Versuchen ein verschiedenes ist; beim Versuch a ist aus der Magnesiumfällung die doppelte Menge Fettsäuren erhalten worden als aus dem Filtrat, während im Versuch b das Mengenverhältnis gleich ist. Wahrscheinlich müssen das Verhältnis von Alkohol und Wasser und die Temperatur beim Kristallisieren genauer berücksichtigt werden, um gleiche Resultate zu erzielen.

c) Trennung der Bertram-Fettsäuren durch Umkristallisieren aus Alkohol.

Um die Darstellung der niedriger-molekularen Fettsäuren noch einfacher zu gestalten, wurden schließlich die gesättigten

Tabelle XXII.

Art des Fettes		Twitchell-Bertram-Fettsäuren				
		Neutralisationszahl	Aus Alkohol kristalisiert, Neutralisatonszahlen der			
			Kristall-Fettsäuren	deren Einwaage g	Fettsäuren in der Mutterlauge	deren Einwaage g
Natürlicher Waltran A	a	221,3	216,8	1,0425	227,8	0,6208
	b	222,0	222,4	0,3092	222,1	0,3264
Gehärteter Waltran I Schmp. 34°	a	233,0	220,6	0,3043	244,2	0,3777
	b	233,2	221,0	0,4012	243,9	0,4903
Gehärteter Waltran II Schmp. 44°	a	227,2	221,0	0,5091	238,8	0,3242
	b	227,5	221,1	0,4983	239,0	0,3189

Fettsäuren der Trane, die durch eine einfache Bertram-Trennung erhalten wurden, direkt aus Alkohol kristallisiert. Beim Waltran I (Schmelzpunkt 34°) war diese Trennung sehr zufriedenstellend. Die Fettsäuren der erhaltenen Kristalle zeigten eine Neutralisationszahl von 222,4, die der Mutterlauge eine solche von 247,0. Das Verhältnis der Kristall-Fettsäuren zu denen der Mutterlauge war 10 : 7.

Keine wesentliche Trennung dagegen wurde erzielt beim Waltran II (Schmelzpunkt 44°) und bei dem am meisten interessierenden Waltran A.

d) Fraktionierte Fällung der Bertram-Fettsäuren nach Heintz.

Beim natürlichen Waltran A wurde noch versucht, die Bertram-Fettsäuren nach Heintz zu trennen. Das Ergebnis war, wie Tabelle XXIII zeigt, verschieden.

Zwei im hiesigen Untersuchungsamt vorliegende Proben von natürlichem Waltran B und C wurden mit untersucht. Diese, besonders letzterer, waren im Gegensatz zu dem bisher gebrauchten hellgelben Waltran dunkelbraun und hatten einen aufdringlichen Geruch.

Tabelle XXIII.

Natürlicher Waltran	Bertram-Fettsäuren				
	Neutralisationszahl	Trennung nach Heintz Neutralisationszahl der			
		Magnesiumsalz-Fettsäuren	deren Einwaage g	Filtrat Fettsäuren	deren Einwaage g
A	221,9	220,0	0,3092	222,4	0,5386
A	219,9	220,3	0,9752	215,4	0,2975
B	219,5	216,6	0,5267	223,7	0,3051
C	210,8	210,6	0,3402	210,7	0,6358

Hieraus ersieht man, daß je nach dem Mengenverhältnis der Fettsäuren der Magnesiumfällung zu denen des Filtrats eine Trennung erzielt wurde oder nicht. Das beste Mengenverhältnis scheint nach den bisherigen Erfahrungen so zu liegen, daß die Fettsäuren der Magnesiumsalze zu denen des Filtrats sich verhalten wie etwa 10 zu 6. Dieselben Beobachtungen ergaben sich auch bei dem einfachen Kristallisieren aus Alkohol.

Ergebnis.

Weder die Heintz-Fällung noch das Umkristallisieren der Fettsäuren aus der kombinierten Twitchell-Bertram-Trennung, bzw. der Fettsäuren aus der einfachen Bertram-Trennung genügen, um die niedrig-molekularen Fettsäuren zu charakterisieren, sodaß sie z. B. zum Nachweis einer Verfälschung mit Waltran verwendet werden können.

Von Interesse war, weshalb beim Versuch b der Heintz-Trennung der Bertram-Fettsäuren und der Heintz-Trennung der Twitchell-Bertram-Fettsäuren beim natürlichen Waltran A die Fettsäuren des Filtrats eine niedrigere Neutralisationszahl aufwiesen als die der Magnesiumsalze, während es umgekehrt zu erwarten war. Unserer Meinung nach konnten folgende Gründe hierfür maßgebend sein:

1. Spuren von ungesättigten Fettsäuren,
2. Reste von Unverseifbarem,
3. Die Unzulänglichkeit der Heintz-Trennung bei Fettsäuregemischen mit mehr als 2 Fettsäuren.

Zur Klärung wurde als erstes die Jodzahl der Fettsäuren des Filtrats bestimmt und erstaunlicherweise eine solche von 6,5 gefunden. Erklären ließ sie sich entweder dadurch, daß trotz der Bertram-Trennung noch ungesättigte Fettsäuren vorhanden waren oder aber durch Reste von Unverseifbarem. Letzteres gibt wegen der ungesättigten Sterine ja auch eine Jodzahl, und seine Menge ist im Tran verhältnismäßig groß. Es wurde also erneut eine Trennung des natürlichen Waltrans A nach Bertram angesetzt. Von den erhaltenen Fettsäuren wurde ungefähr die Hälfte ein zweites Mal nach Bertram oxydiert, um sicher alle ungesättigten Fettsäuren zu entfernen. Von den so erhaltenen, ein Mal einfach und ein Mal doppelt oxydierten Bertram-Fettsäuren wurde die Jodzahl bestimmt und in beiden Fällen eine solche von 1,2 gefunden. Mit den Bertram-Fettsäuren wurde die Heintz-Trennung ausgeführt. Die Neutralisationszahl der Fettsäuren der Magnesium-Fällung war 221,2 bei dem einfach oxydierten Tran, die der Fettsäuren des Filtrats 211,6. Der doppelt oxydierte Tran lieferte aus der Magnesium-Fällung Fettsäuren mit der Neutralisationszahl 218,3 und Fettsäuren aus dem Filtrat mit der Neutralisationszahl 226,0. Beim doppelt oxydierten Tran war also eine Trennung erfolgt, beim einfach oxydierten Tran fand zwar auch eine Trennung statt, aber im umgekehrten Sinn. Die Jodzahl der Filtrat-Fettsäuren betrug aber in beiden Fällen 4,8. Nach diesem Resultat beruht die Jodzahl auch der einfach oxydierten Bertram-Fettsäuren nicht auf der Gegenwart ungesättigter Fettsäuren, sie läßt sich also nur durch Reste von Unverseifbarem erklären. Es tritt dieser Rest von Unverseifbarem natürlich gerade dann in Erscheinung, wenn die Menge der Fettsäuren im Filtrat, bzw. in der Mutterlauge sehr klein ist und das Verhältnis des Fettes zum Unverseifbarem sehr klein ist.

Eine alkalische Lösung der Bertram-Fettsäuren wurde nochmals mit Petroläther ausgeschüttelt, und tatsächlich wurden noch 0,9% Unverseifbares gefunden. Es steht also fest, daß in den Bertram-Fettsäuren sich noch Reste von ungesättigtem Unverseifbarem befanden, die in alkalischer Lösung durch Permanganat nicht oxydiert worden waren.

Ich bin der Ansicht, daß diese Reste von Unverseifbarem aber nicht allein die Schwankungen bei den Resultaten der Heintz-Trennungen bewirken, sondern daß das verschiedene Verhältnis der einzelnen Fettsäuren in den Twitchell-Bertram-Fettsäuren — im einfachsten Falle sind es doch wenigstens 3, Palmitin-, Stearin- und die unbekannte Fettsäure

mit dem niedrigen Molekulargewicht — der Hauptgrund ist zu dem verschiedenen Verhalten bei den Trennungsverfahren. Gehärteter Waltran II (Schmelzpunkt 44°) enthält z. B. die doppelte Menge gesättigter Fettsäuren wie die beiden anderen Trane. Diese sind zum Teil durch die Härtung entstanden und bestehen aus Palmitin- und Stearinsäure. Sie werden, besonders erstere, einen gewissen Prozentsatz der Twitchell-Bertram-Fettsäuren ausmachen und somit deren Neutralisationszahl erniedrigen.

Des weiteren besteht nach Tabelle XXII die Möglichkeit, daß durch die Hydrierung die Fettsäuren mit der hohen Neutralisationszahl vermehrt worden sind, daß also ungesättigte Fettsäuren mit einem niedrigeren Molekulargewicht als Palmitinsäure im Waltran vorhanden sind. Ob diese niederen Fettsäuren der Twitchell-Bertram- oder der Bertram-Trennung nun Myristin- oder Laurinsäure oder eine noch niedrigere sind, darüber läßt sich nach diesen Untersuchungen nichts Bestimmtes sagen.

Auch der Nachweis der Trane durch die unbekannte Fettsäure läßt sich auf diesem Wege nicht durchführen, wenn auch ihre Existenz hierdurch bewiesen ist. Vielleicht würde eine Vacuumdestillation der Bertram-Fettsäuren oder deren Ester einen einwandfreien Nachweis erbringen. Nach den Neutralisationszahlen der Bertram-Trennung sind im gehärteten Erdnußöl, im Sonnenblumenöl und im Leinöl wahrscheinlich keine niedriger-molekularen Fettsäuren vorhanden, was aber auch erst durch nähere Untersuchungen bewiesen werden muß.

IV. Prüfung von Kakaofett auf Beimischung von Talg, Schweinefett und gehärteten Fetten.

Es war unsere Absicht, nach dem Vorbild der Schmelzpunkt-Differenzmethode Sg + 2d die Eigenschaften der Glyzeride des Kakaofettes zur Prüfung auf Reinheit zu verwenden. Nach Literaturangaben bestehen die unlöslichsten Glyzeride des Kakaofettes hauptsächlich aus Monoölsäure-Glyzeriden neben kleineren Mengen von Tri- und Diölsäure-Glyzeriden. Der Schmelzpunkt der aus den Kakaofetten darstellbaren Glyzeride konnte danach im höchsten Falle 48,5° betragen. Rindstalg, Schweinefett, die beiden Erdnußhartfette sowie die gehärteten Waltrane enthalten gesättigte Fettsäure-Glyzeride mit weit höherem Schmelzpunkt. Sie werden durch fraktioniertes Lösen mit Aether — im Verhältnis 1 Teil Fett + 5 Teile Aether — bei Tempera-

turen von 0° bis Zimmertemperatur erhalten und haben einen Schmelzpunkt von 54° beim Erdnußhartfett I (Schmelzpunkt 30°) und beim Waltran (Schmelzpunkt 34°), und von 61,6—67,1° bei den übrigen Fetten. Gelang es, diese gesättigten Fettsäure-Glyzeride aus Gemischen von Kakaofett mit den oben erwähnten Fetten darzustellen, so konnte damit der Nachweis einer Vermischung von Kakaofetten mit diesen Fetten erbracht werden. Mit Hilfe der Bestimmung von Sg + 2d müßte dann weiter entschieden werden können, ob Schweinefett oder Talg oder ein letzterem ähnliches Fett beigemischt wäre.

1. Untersuchung der schwerst-löslichen Glyzeride des Kakaofettes.

Um ein genaues Bild zu bekommen, wurden zunächst die Schmelzpunkte der schwerst-löslichen Glyzeride des Kakaofettes ermittelt. Zur Untersuchung gelangten 10 verschiedene Kakaofette, die teils käuflich erworben, teils von der Stollwerck A.-G. in Köln zur Verfügung gestellt worden waren. Ihre Schmelzpunkte betrugen 33,0—34,3°.

Durch fraktioniertes Lösen von 50 g Kakaofett bei 0° bis Zimmertemperatur mit einem Gemisch von Aether und Aceton stellten wir nun überraschenderweise kleinere Mengen von Glyzeriden dar mit einem Schmelzpunkt von 68,2—69,5°. Das Kakaofett enthält also, wenn auch nur sehr wenig, Glyzeride gesättigter Fettsäuren. Nach ihrem Schmelzpunkt und den Fettsäuren des Kakaofettes (Palmitin-, Stearin- und Oelsäure) zu schließen, mußte es sich um β-Palmito-distearin oder Tristearin handeln. Eine Bestimmung der Verseifungszahl, die allerdings nur mit 0,0229 g ausgeführt werden konnte, ergab 198,2. Das Glyzerid, dessen Verseifungszahl dieser Zahl am nächsten kommt, ist Palmito-distearin mit der Verseifungszahl 195,1. Um zu prüfen, ob reines β-Palmito-distearin vorlag, wurde das Glyzerid verseift und der Schmelzpunkt der Fettsäuren bestimmt. Er betrug 66,0°; die aus β-Palmito-distearin dargestellten Fettsäuren dagegen haben einen Schmelzpunkt von 63,2°. Es lag also kein reines β-Palmito-distearin vor. Wahrscheinlich war es mit Tristearin gemischt, oder aber es handelte sich um ein Gemisch von Tristearin mit einem anderen Glycerid. Weitere Untersuchungen müssen hier Klarheit schaffen.

2. Fraktioniertes Lösen der reinen Kakaofette.

Unser Ziel war etwas anderes, nämlich die Reinheit, bzw. die Fälschung eines Kakaofettes nachzuweisen. Zu diesem Zweck

mußten wir die Löslichkeitsverhältnisse der Glyzeride des Kakaofettes kennen. Versuche, Kakaofett bei Zimmertemperatur mit reinem Aether zu kristallisieren (Mischungsverhältnis 1 : 1), führten wegen der großen Löslichkeit des Kakaofettes zu keinem Ergebnis. Dann wurden die höchsten Temperaturen bestimmt, bei denen innerhalb 1 Stunde mit Aether noch Kristalle erhalten wurden. Bei den 10 Kakaofetten wurde gefunden, daß hierzu Temperaturen von 5—13° erforderlich waren, (Mischungsverhältnis 1 : 1). Das fraktionierte Lösen wurde nun bei sämtlichen Kakaofetten bei Temperaturen von 8—12° wiederholt. Teils war das Ergebnis negativ, teils wurden Kristalle erhalten mit einem Schmelzpunkt bis 37,0°. Die Kristallisation war insofern schwierig, als keine eigentlichen Kristalle erhalten wurden, sondern das Fett von der Oberfläche her binnen weniger Minuten fast vollkommen gallertig erstarrte. Es wurde durch ein gewöhnliches Filter, das mit einem Uhrglas bedeckt war, filtriert. Absaugen an der Wasserstrahlpumpe war unmöglich, da infolge der großen Verdunstungskälte des Aethers die im Filtrat gelösten Glyzeride unterhalb des Filters und im Trichterrohr sofort auskristallisierten. Fraktioniertes Lösen der Kakaofette mit Aether bei 0° (Mischungsverhältnis 1 : 1) ergab Glyzeride mit Schmelzpunkten bis 68,9°.

Da Rindstalg, Schweinefett, Erdnußhartfett vom Schmelzpunkt 42° und gehärteter Waltran vom Schmelzpunkt 44° bei Zimmertemperaturen mit Aether bei einem Mischungsverhältnis von Fett : Lösungsmittel = 1 : 5 durch fraktioniertes Lösen infolge ihres größeren Gehaltes an gesättigten Fettsäure-Glyzeriden Glyzeridkristalle ergaben mit einem Schmelzpunkt von über 60°, bei den niedrig gehärteten Fetten, Erdnußhartfett I (Schmelzpunkt 30°) und Waltran I (Schmelzpunkt 34°) über 53°, wurde versucht, diese Tatsache zum Nachweis der Verfälschung eines Kakaofettes mit den genannten Fetten zu verwenden.

3. Fraktionierte Lösung von Mischungen von Kakaofetten mit Rindstalgen, Schweinefetten und gehärteten Fetten.

a) Versuche mit 20 g einer 20%igen Beimischung von Fremdfett.

Es wurden zunächst Mischungen verschiedener Kakaofette mit den oben angegebenen Fetten dargestellt und zwar je 20 g einer 20%igen Mischung. Sie wurde nach folgendem Verfahren fraktioniert gelöst:

20 g Fett wurden in 20 ccm Aether gelöst und bei Zimmertemperatur, etwa 15°, eine Stunde unter zeitweiligem Rühren zur Kristallisation hingestellt. Beim Erdnußhartfett I (Schmelzpunkt 30°) und beim Waltran I (Schmelzpunkt 34°) mußte die Temperatur auf 10—12° erniedrigt werden, um Kristalle zu erhalten. Die ausgefallenen Glyzeride wurden unter Bedeckung mit einem Uhrglas durch ein gewöhnliches Filter filtriert, durch Nachpressen mit einem kleinen Becherglas oder Korkstopfen die Mutterlauge möglichst entfernt und die erhaltenen Kristalle erneut mit 20 ccm Aether behandelt wie oben.

Die bei der zweiten Kristallisation erhaltenen Kristalle konnten gewöhnlich schon an der Saugpumpe filtriert werden. Waren aber Temperaturen von 10—12° zur Kristallisation angewandt worden, so wurden sie auch dieses Mal besser noch durch ein einfaches Filter filtriert. Auf diese Weise wurde fortgefahren, bis entweder Kristalle mit einem für den Nachweis einer Verfälschung einwandfreien Schmelzpunkt erhalten worden waren, d. i. mindestens 54°, oder aber das Fett aufgebraucht war. Tabelle XXIV gibt ein Bild über die Resultate der fraktionierten Lösung. Zum Vergleich ist das Verhalten einiger reiner Kakaofette mit angegeben.

Tabelle XXIV.

Fraktionierte Lösung von 20 g reiner Kakaofette und 20%-igen Beimischungen mit je 20 ccm Aether. Kristallisationsdauer je 1 Stunde und länger.

Art des Fettes	Kakaobutter				Gemische von Kakaobutter mit					
	Stollwerck	Reichard	Goldina	Arriba	Erdnußhartfett I Schmp. 30°	Erdnußhartfett II Schmp. 42°	Geh. Waltran I Schmp. 34°	Geh. Waltran II Schmp. 44°	Rindstalg II	Schweinefett II
Anzahl der erhaltenen Kristallisationen	2	2	2	1	3	3	3	3	4	4
Kristallisations-Temperatur	9— 14°	10— 14°	10— 14°	8— 14°	10— 13°	16— 19°	10— 13°	15— 18°	16— 20°	13— 16°
Schmelzpunkt des zuletzt erhaltenen Glyzerides	36,1°	37,1°	36,2°	33,9°	64,0°	64,6°	64,0°	61,6°	63,0°	63,5°

Beimischungen von 20 % Fremdfett in Gestalt von Rindstalg, Schweinefett, Erdnußhartfetten (Schmp. 30° und 42°) und gehärteten Waltranen (Schmp. 34° und 44°) zu Kakaofetten sind einwandfrei nachzuweisen durch Darstellung der schwerstlöslichen Glyzeride bei Temperaturen oberhalb 10°.

b) Versuche mit 10 g einer 20%igen und 10%igen Beimischung.

Da es von großem Interesse ist, auch das Fett der verschiedenen Schokoladen, das durch Extraktion der Schokoladen mit einem Fettlösungsmittel gewonnen werden muß, auf Reinheit zu prüfen, wurde versucht, den Nachweis mit kleineren Mengen zu erbringen.

In der Folge wurden also nur 10 g fraktioniert gelöst und nacheinander 20%ige und 10%ige Fremdfettbeimischungen untersucht. Die Ergebnisse enthalten Tabelle XXV und XXVI.

Tabelle XXV.

Fraktionierte Lösung von 10 g einer 20%igen Mischung mit 10 ccm Aether. Kristallisationsdauer je 1 Stunde.

Art des Fettes	Gemische von Kakaobutter mit					
	Erdnußhartfett I Schmp. 30°	Erdnußhartfett II Schmp. 42°	Geh. Waltran I Schmp. 34°	Geh. Waltran II Schmp. 44°	Rindstalg III	Schweinefett III
Anzahl der erhaltenen Kristallisationen	3	3	3	4	4	3
Kristallisations-Temperatur	10—13°	16—18°	10 - 13°	13—17°	15—16°	13—16°
Schmelzpunkt des zuletzt erhaltenen Glyzerides	63,0°	64,1°	63,0°	60,5°	65,8°	61,0°

Der Nachweis gelingt also auch mit 10 g einer 20%igen Mischung. Beim Waltran I (Schmelzpunkt 34°) und beim Erdnußhartfett I (Schmelzpunkt 30°) wurden bei den ersten 2 Kristallisationen je 15 ccm Aether zur Lösung genommen, um die störenden, ölsäurehaltigen Glyzeride schneller zu entfernen.

Tabelle XXVI.
Fraktionierte Lösung von je 10 g 10%iger Mischungen.
Kristallisationsdauer je 1 Stunde. Aethermenge je 10 ccm.

Art des Fettes	Gemische von Kakaobutter mit					
	Erdnußhartfett I Schmp. 30°	Erdnußhartfett II Schmp. 42°	Geh. Waltran I Schmp. 34°	Geh. Waltran II Schmp. 44°	Rindstalg III	Schweinefett III
Anzahl der erhaltenen Kristallisationen	2	3	2	3	3	2
Kristallisations-Temperatur	10—12°	16—18°	10—12°	11—15°	16—19°	11—14°
Schmelzpunkt des zuletzt erhaltenen Glyzerides	37,7	66,5	37,9	62,6	64,2	61,1

Bei der nur 10%igen Mischung versagen Waltran I (Schmelzpunkt 34°) und Erdnußhartfett I (Schmelzpunkt 30°). Die übrigen Beimischungen sind eindeutig nachweisbar. Vom Rindstalg wurde auch eine 5%ige Beimischung zu Kakaobutter hergestellt. 5 g dieser Mischung wurden fraktioniert in 5 ccm gelöst, und nach der 3. Kristallisation wurde ein Schmelzpunkt von 65,8° gefunden.

4. Nachweis einer Beimischung von leicht angehärteten Fetten.

Die durch fraktioniertes Lösen nicht gefundene Beimischung des Waltrans I (Schmelzpunkt 34°) und des Erdnußhartfettes I (Schmelzpunkt 30°) gelingt in anderer Weise auf Grund des Isoölsäure-Gehaltes dieser Fette, der sich aus der Jodzahl der festen Twitchell-Fettsäuren ergibt. Die feste Konsistenz dieser leicht angehärteten Fette ist hauptsächlich bewirkt durch die Umwandlung ungesättigter flüssiger Fettsäuren in ungesättigte feste Isoölsäuren. Der Gehalt an festen gesättigten Fettsäure-Glyzeriden, deren Vorhandensein ja den Nachweis einer Beimischung der übrigen Fette ermöglicht, ist bei den leicht angehärteten Fetten gering.

Bei reinen Kakaofetten wurden bei den festen Twitchell-Fettsäuren Jodzahlen von 0,2—0,4 gefunden. Eine 10%ige Beimischung der beiden Hartfette, Erdnußhartfett I (Schmelzpunkt 30°) und Waltran I (Schmelzpunkt 34°), ergab eine Jodzahl der

festen Twitchell-Fettsäuren von 3,0—3,4. Dadurch ist der Zusatz eines gehärteten Fettes zur Kakaobutter bewiesen.

Auf diese Weise läßt sich auch bei den übrigen Fetten entscheiden, ob ein natürliches oder ein gehärtetes Fett zur Fälschung verwandt wurde. Der Nachweis, ob Schweinefett oder Talg beigemischt ist, gelingt auf Grund der Schmelzpunkt-Differenz-Methode nicht. Die gesättigten Fettsäureglyzeride des Kakaofettes verhindern nach unseren Untersuchungen den Nachweis anscheinend deswegen, weil die gesättigten Fettsäureglyzeride des Kakaofettes zu denen von Rindstalg und Schweinefett hinzutreten und sich gegenseitig beeinflussen.

5. Versuche an unbekannten Beimischungen von Fremdfetten zu Kakaofetten.

Auf unser Ersuchen stellte Herr Dr. Fincke von der Stollwerck A.-G. in Köln 4 uns unbekannte Beimischungen von Fremdfetten zu Kakaofetten her, die nach dem S. 46 angegebenen Verfahren fraktioniert gelöst wurden. Die niedrigste Kristallisationstemperatur betrug 10—12°. Außerdem wurde auf einen Gehalt an Isoölsäure, bzw. gehärteten Oelen mittels der Jodzahlen der festen Twitchell-Fettsäuren geprüft. Das Ergebnis der Untersuchung zeigt Tabelle XXVII.

Tabelle XXVII.

Mischung	Schmelzpunkt des schwerlöslichen Glyzerides bei 10—12°	Jodzahl der „festen" Twitchell-Fettsäuren	Beurteilung auf Grund der Analyse	Tatsächlicher Zusatz
I	35,1° 36,0°	3,2 3,0	Das Kakaofett ist gemischt mit einem gehärteten Fett, dessen Schmelzpunkt unter 40° liegt.	15% Erdnußweichfett
II	60,9° 62,7°	3,0 3,1	Das Kakaofett ist gemischt mit einem höher gehärteten Fett als bei Mischung I.	15% Erdnußhartfett
III	64,9° 63,9°	0,5 0,4	Das Kakaofett ist gemischt mit einem natürlichen Fremdfett.	8% Rindstalg
IV	38,5° 38,3°	0,5 0,5	Eine Vermischung mit einem Fremdfett ist nicht nachzuweisen.	10% Illipéfett

Die neue Methode ermöglicht daher den Nachweis von selbst geringen Mengen Talg und Erdnußhartfett. Dagegen läßt sich Illipéfett, das dem Kakaofett in seinen Glyzeriden sehr ähnlich zu sein scheint, nicht nachweisen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Die Verfahren zur Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren von Twitchell, auch in der Abänderung von Grossfeld, und das Verfahren von Holde, Selim und Bleyberg ermöglichen keine quantitative Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren.

Die brauchbarsten Werte liefert das Verfahren von Twitchell; es gibt die größte Ausbeute an festen gesättigten und festen ungesättigten Fettsäuren.

Die Abänderung dieses Verfahrens durch Grossfeld ist keinesfalls eine Verbesserung, besonders nicht in Bezug auf die festen ungesättigten Fettsäuren.

Das Thallium-Verfahren von Holde, Selim und Bleyberg liefert im Verhältnis zur Twitchell-Trennung ebenfalls zu niedrige Werte.

II. Die leichtest-löslichen Glyzeride verschiedener Fette zeigen keine charakteristischen Eigenschaften, die ihre analytische Verwendung ermöglichen.

III. Im Waltran und in den gehärteten Waltranen sind niedrig-molekulare Fettsäuren mit weniger als 16 C-Atomen nachgewiesen.

Die Trennung der Twitchell-Bertram-Fettsäuren und der Bertram-Fettsäuren nach Heintz und die Trennung durch Kristallisation lieferten bisher keine analytisch brauchbaren Ergebnisse.

IV. Beim Kakaofett lassen sich durch fraktionierte Lösung und Bestimmung der Jodzahl der festen Twitchell-Fettsäuren Zusätze von 10% Talg, Schweinefett und gehärteten Fetten nachweisen.

Lebenslauf.

Am 3. März 1902 wurde ich in Neheim als Tochter des Kaufmanns Theodor Steinau und seiner Ehefrau Sophie geb. Winkelmann geboren. Daselbst besuchte ich die Volksschule, darauf das Lyzeum in Arnsberg, die Studienanstalt in Osnabrück und das Realgymnasium in Neheim und legte im Jahre 1923 die Reifeprüfung ab. Infolge der Inflation begann ich erst 1926 mit dem Studium der Chemie an der Universität München und legte im Jahre 1929 das 1. Chemische Verbandsexamen ab; nach zwei weiteren Semestern in Göttingen und Münster bestand ich im Dezember 1930 in Münster das 2. Chemische Verbandsexamen. In Münster studierte ich weiter Nahrungsmittelchemie und erhielt im April 1933 nach bestandener Prüfung das Zeugnis als Gepr. Nahrungsmittelchemiker.

K
DRUCK